

Darstellung und Untersuchung
m-halogenierter p-Dimethyl-
amino-tritanole und ihrer Farbkationen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Max-Georg Kühl
aus Berlin

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0009

Darstellung und Untersuchung
m-halogenierter p-Dimethyl-
amino-tritanole und ihrer Farbkationen

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Max-Georg Kühl

aus Berlin

1976

Gutachter: Prof.Dr.W.Broser, Prof.Dr.W.Harrer

Tag der mündlichen Prüfung: 5. 7. 76



Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Broser angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Broser danke ich für Überlassung des Themas und die zur Verfügung gestellten Mittel sowie für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Für die durchgeführten HMO-Rechnungen möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Broser besonders danken.

Herrn Prof. Dr. W. Harrer bin ich für zahlreiche praktische Kniffe zu Dank verpflichtet.

I n h a l t s ü b e r s i c h t

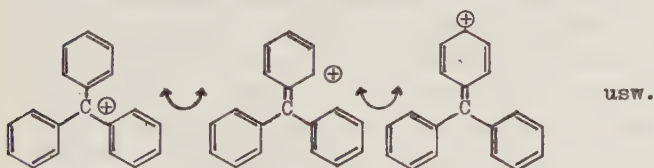
	Seite
1. <u>Allgemeiner Teil</u>	
1.1. Einleitung und Problemstellung	6
1.2. Methoden zur Darstellung halogenierter basischer Triphenylmethyl-Verbindungen	14
1.3. Metallorganische Synthesen und Substanzenschlüssel	16
1.4. Homologe Reihen bei m-halogenierten p-Dimethylamino-tritanolen	19
2. <u>Darstellung der Ausgangsverbindungen</u>	
2.1. Die 2.4-dihalogenierten N.N-Dimethyl- aniline	21
2.2. Die 2.4.6-trihalogenierten N.N-Dimethyl- aniline	29
2.3. Die m-chlorierten p-Dimethylamino- benzoesäuren und ihre Ester	32
2.4. Die Chlorierung von 4-Dimethylamino- benzophenon und von MICHLERS Keton	37
3. <u>Metallorganische Synthesen</u>	
3.1. Untersuchung von Metallierungsreaktionen bei höherhalogenierten N.N-Dimethylanilinen	39
3.2. Synthese der symmetrischen Tritanole	48
3.3. Synthese der halbsymmetrischen Tritanole	50
3.4. Synthese unsymmetrischer Tritanole	51

	Seite
4. <u>Meßergebnisse und Diskussion</u>	
4.1. Die MS-Spektren	52
4.2. Die NMR-Spektren	67
4.3. Die IR-Spektren	88
4.4. Die Elektronenspektren der Farbstoffe	89
4.5. HMO-Berechnungen für die Monokationen	106
4.6. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen	113
 <u>Experimenteller Teil</u>	
5.1. Meßgeräte und Durchführung der Messungen	118
5.2. Präparative Vorschriften	
5.2.1. Darstellung der 2.4-dihalogenierten N.N-Dimethylaniline	120
5.2.2. Darstellung der 2.4.6-trihalogenierten N.N-Dimethylaniline	125
5.2.3. Darstellung der m-chlorierten p-Dimethyl- amino-benzoesäuren	128
5.2.4. Darstellung der m-chlorierten p-Dimethyl- amino-benzoesäure-ester	130
5.2.5. Darstellung der m-chlorierten Benzo- phenone	132
5.2.6. Die n-butyllithiumorganische Synthese	134
5.2.7. Die magnesiumorganische Synthese	146
6. <u>Zusammenfassung</u>	148
7. <u>Literaturverzeichnis</u>	154
8. <u>Substanzen- und R-Schlüssel</u>	161

1. Allgemeiner Teil

1.1. Einleitung und Problemstellung

Das **T r i t y l k a t i o n** - ausführlicher als Triphenylmethylcarbeniumion bezeichnet - bildet den Grundkörper der basischen Triphenylmethanfarbstoffe. Es ist eine sehr symmetrisch gebaute Verbindung, die als ein Prototyp eines mesomeriestabilisierten Carbokations in die Literatur eingegangen ist. Es besitzt ein ausgedehntes π -Elektronensystem: alle Gerüstkohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert. Der Elektronenmangel am zentralen Kohlenstoffatom (C_{α}) wird durch die π -Elektronen der Phenylgruppen z.T. ausgeglichen, wodurch die positive Ladung des Kations über sämtliche o- und p-Positionen der drei Phenylringe verteilt werden kann:



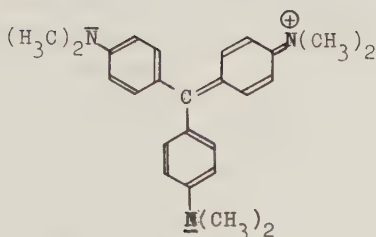
Diese charakteristische Delokalisation der positiven Ladung im Tritylkation über das ganze Bindungsgerüst ist durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie direkt sichtbar gemacht worden.

Wegen seines ausgedehnten π -Elektronensystems absorbiert das Tritylkation elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich und erscheint dem menschlichen Auge als farbige Verbindung. Das zentrale Kohlenstoffatom hat einen ausgesprochenen ungesättigten Charakter.

Das **T r i t a n o l** - Triphenylmethanol - ist eine gesättigte, farblose Verbindung mit sp^3 -hybridisiertem Zentralkohlenstoffatom. Die drei Phenylringe sind durch das tetraedrische aliphatische C_α -Atom voneinander "isoliert". Das Tritanol steht in wäßrigem Medium mit dem farbigen Tritylkation in einem Gleichgewicht, das bei dem unsubstituierten Grundkörper praktisch vollkommen auf der Seite des Methanols liegt und durch starke Säuren (hydroxylgruppenbindendes Medium) in Richtung auf das Farbkation verschoben werden kann:



Die Elektronendonator-Eigenschaft der Phenylringe kann durch geeignete Substituenten gesteigert werden. So wird das Säure-Base-Gleichgewicht durch Einführen von drei p-Dimethylamino-Gruppen in das Tritanol-Trityl-System derart in Richtung auf das Farbkation verschoben, daß bereits in einem schwach salzsauren Medium (pH = 4-7) vollständig der unter der Bezeichnung "Kristallviolett" bekannte Triphenylmethanfarbstoff vorliegt und unzersetzt in Substanz isoliert werden kann. Die Stabilisierung des Farbkations ist möglich, weil ein Großteil der positiven Ladung auf die Heteroatome verlagert wird, d.h. - streng genommen - liegt kein reines Carbokation vor. Zur Beschreibung des Farbkations mit mesomeren Grenzformeln müssen neben den oben angegebenen Carbenium-Strukturen zusätzlich drei gleichwertige, besonders energiearme Ammonium-Strukturen berücksichtigt werden, von denen eine auf der nächsten Seite formuliert ist.



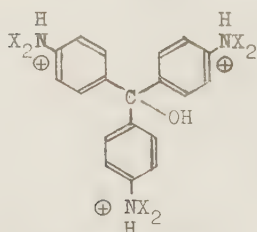
Das Zentralkohlenstoffatom bleibt die ungesättigste Stelle im Farbkation. Die Neigung, durch Einfangen nucleophiler Teilchen (nucleophile Reaktion) einen gesättigten Zustand zu erlangen, ist durch die elektronenliefernden p-Dimethylamino-Gruppen jedoch stark abgeschwächt.

Die nichtbindenden freien Elektronenpaare der Stickstoffatome können durch Reaktion mit Protonen (elektrophile Reaktion) "blockiert" werden: In stärker protonenhaltigen wäßrigen Medien ($\text{pH} \approx 0.4$) existieren darum zwei- und dreifach geladene Farbkationen, die wegen ihres gegenüber den Monokationen verkürzten π -Elektronensystems elektromagnetische Strahlung kürzerer Wellenlängen (höherer Energie) absorbieren. Die Erhöhung der positiven Ladung bedingt gleichzeitig eine Erhöhung der Elektrophilie der entsprechenden Farbkationen: Die zwei- und dreisäurigen Farbkationen sind unbeständig und gehen - wie BROSER¹⁾ gezeigt hat - in das dreifach geladene Carbinolkation über. Die elektronischen Verhältnisse in diesem farblosen Carbinoltrikation entsprechen denen des Tritanols.

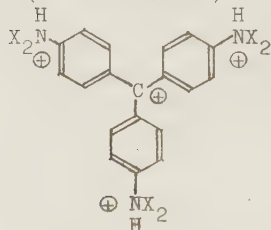
In "supersauren" Lösungsmitteln - d.s. Säuren, die stärker sauer sind als 100proz. Schwefelsäure, z.B. die 1:1-Mischung aus Fluorsulfonsäure und Antimonpentafluorid - bildet das "Kristallviolett" ein gelb-

orangenfarbiges viersäuriges Carbokation, in dem das π -Elektronensystem des Tritylkations vorliegt. In Gegenwart von makrocyclischen Polyäthern gelingt die Erzeugung des roten "freien" Carbanions durch Reaktion von Triphenylmethan mit n-Butyllitium in Hexan. Die Stabilisierung dieser Farbionen ist in der Hauptsache auf die Herabsetzung der Kation-Anion-Wechselwirkung bei ihrer Darstellung zurückzuführen: Bindung des bei der Protonisierung gebildeten Gegenanions durch die LEWIS-Säure bzw. Bildung eines Lithium-kryptats (makrocyclischer Metallkomplex).

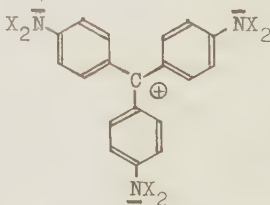
Die Formelbilder des farblosen dreisäurigen Carbinolkations, sowie der wichtigsten mesomeren Farbionen sind für das "Kristallviolett"-System unten in einer Übersicht zusammengestellt; für die mesomeren Ionen ist jeweils nur die übersichtlichere Carbenium- bzw. Carbeniatgrenzformel angegeben (X bedeutet CH_3):



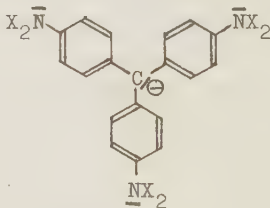
Carbinolkation
(farblos)



"Trityl"kation
(gelborange)



Monokation (TMF)
(violett)



Carbanion
(rotorange)

Die hier exemplarisch formulierten Ionen werden analog aus Tritanolen mit zwei p-Dimethylamino-Gruppen (Monokation ist Farbkation von Malachitgrün) bzw. mit einer p-Dimethylamino-Gruppe (Monokation ist das Fuchson-dimethylimmonium-ion) gebildet. Das jeweilige Carbinolkation bzw. "Trityl" kation ist dadurch gekennzeichnet, daß alle vorhandenen Dimethylamino-Gruppen "blockiert" sind, bei den Monokationen sind alle vorhandenen Dimethylamino-Gruppen an dem mesomeren π -Elektronensystem beteiligt, im Carbanion wirken die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome destabilisierend.

Aus der Tatsache der Ausbildung eines ausgedehnten π -Elektronensystems in den farbigen Triphenyl-methylenen^{x)} sollte nach dem Konjugationsmodell eine möglichst planare Anordnung aller Gerüstatome vorliegen. Mit Hilfe von Molekülmodellen kann gezeigt werden, daß sich die Wirkungsbereiche der o-ständigen Wasserstoffatome bei vollkommen planarer Anordnung der Phenylringe eines (kristallisierten) Triphenyl-methylen-ions gegenseitig überschneiden. Die Benzolkkerne müssen daher um mindestens 20 bis 45 Grad aus der Ebene des sp^2 -hybridisierten Zentralkohlenstoffatoms herausgedreht sein, wobei ein propellerartiges Gebilde entsteht. Dadurch wird der stabilisierende Mesomerieeffekt der Phenylsubstituenten deutlich verringert. Die Propellerstruktur dieser Verbindungsklasse ist durch Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen isolierbarer Carbeniumionen eindeutig bewiesen worden.

x) Die Triphenylmethanfarbstoffe werden richtiger als "Triphenylmethylenfarbstoffe" bezeichnet. Diese Bezeichnung wird im folgenden Text vorgezogen, oder es wird die Bezeichnung "Trityl-" benutzt.

Vergleichende Untersuchungen an Diphenylmethyl- und Triphenylmethyl-Systemen, sowie an symmetrisch substituierten (z.B. Kristallviolett, Formelbild 20a, S.17) und halbsymmetrisch substituierten (z.B. Malachitgrün, Formelbild 18a, S.17) Triphenylmethyl-Systemen haben gezeigt, daß das Ausmaß der Verdrillung einzelner Phenylringe von dem Betrag abhängt, den die am sp^2 -hybridisierten Zentralkohlenstoffatom gebundenen Substituenten zur Stabilisierung des betrachteten Gesamtsystems beitragen.

EPR-Untersuchungen haben ergeben, daß die relative Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einsamen Elektrons in einem Phenylring - charakteristisch für die mesomere Wechselwirkung zwischen Arylrest und Zentralkohlenstoffatom - beim Diphenylmethylradikal größer ist als beim Triphenylmethylradikal: d.h. das Diphenylmethyl-System ist nahezu planar angeordnet (gegenseitige sterische Hinderung von zweimal zwei o-Wasserstoffatomen), während das Triphenylmethyl-System Propelleranordnung aufweist (gegenseitige sterische Hinderung von dreimal zwei o-Wasserstoffatomen).

Malachitgrün besitzt ein zweibandiges Elektronenanregungsspektrum im sichtbaren Bereich (X- und Y-Banden), während für Kristallviolett ein einbandiges VIS-Spektrum charakteristisch ist. Die Tatsache, daß Malachitgrün elektromagnetische Strahlung kleinerer Energie (Strahlung größerer Wellenlänge) absorbiert als Kristallviolett - obwohl in beiden Molekülen das am leichtesten anregbare π -Elektronensystem aus den gleichen Bausteinen besteht und die gleiche Ausdehnung hat - kann dadurch erklärt werden, daß der unsubstituierte Phenylring im Malachitgrün stärker aus der Ebene des Farbkations herausgedreht ist als die beiden p-dimethylamino-substituierten Phenylringe²⁾; im C_3 -

symmetrischen Farbkation des Kristallvioletts sind dagegen alle Phenylringe gleichartig verdrillt.

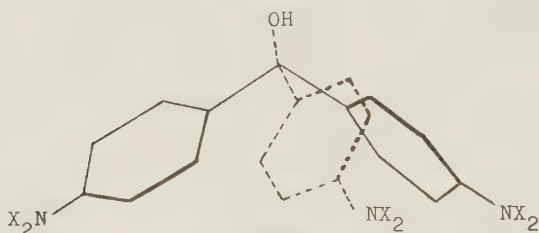
Durch HMO- (HÜCKEL-Molekül-Orbital-)Rechnungen können Elektronenanregungsspektren, EPR-Spektren und auch andere Meßgrößen mit der räumlichen Struktur der untersuchten π -Elektronensysteme korreliert werden.

Wenn die Einführung eines Substituenten in ein konjugiertes π -Elektronensystem in seinem Elektronenanregungsspektrum z.B. einen hypsochromen Effekt (Bedarf an größerer Übergangsenergie) auf die längstwellige intensive Bande hervorruft (Beispiel: Malachitgrün/Kristallviolett), so kann nach dem HMO-Modell auf eine Verringerung der Konjugation zwischen den Molekülteilen geschlossen werden, der durch Erniedrigung von Bindungsordnungen bzw. durch Verdrillung einer Bindung Rechnung getragen werden kann.

Nach dem KUHN'schen Elektronengasmodell kann ein hypsochromer Effekt auf eine Störung des annähernd gleichförmigen Potentialverlaufs eines π -Elektrons zurückgeführt werden, die z.B. dann gegeben ist, wenn ein elektronenliefernder Substituent auf ein Atom des π -Elektronensystems einwirkt, das durch eine ungerade Zahl von Atomen vom Kettenende getrennt ist, wodurch der Grundzustand des Moleküls stärker stabilisiert wird als der erste Anregungszustand, die Differenz zwischen den entsprechenden Elektronenniveaus also vergrößert wird.³⁾

Die räumlichen Verhältnisse sind bei den Tritanolen komplizierter. Die Molekül-Modellbetrachtung ergibt für die Phenylringe am vierbindigen Zentralkohlenstoffatom ebenfalls eine Propelleranordnung (Abb. 1):

Abb. 1 : Propelleranordnung von Tris- [p-dimethyl-
amino]-tritanol (Kristallviolett-Carbinolbase);
X bedeutet CH_3



Die tetraedrische Anordnung der Bindungen am Zentralkohlenstoffatom und die gegenseitige sterische Hinderung der o-Wasserstoffatome erfordern eine erhebliche Verdrillung der Ebenen der Phenylringe bezüglich der $\text{C}_{\text{Ring}}-\text{C}_{\alpha}$ -Bindungsachse. Diese Überlegungen werden bestätigt durch die röntgenanalytische Untersuchung von Triphenylmethan (C_3 -Symmetrie)⁴⁾ und ^1H -NMR-spektrometrische Untersuchung der chemischen Verschiebung des α -H-Protons von Triphenylmethan im Vergleich mit einigen o-substituierten Triphenylmethanen.⁵⁾

In einem Teil unseres Arbeitskreises wurde in letzter Zeit der Substituenteneinfluß auf basische und saure Triphenylmethyldarbstoffe untersucht. Es wurden gleichwertige Positionen an den Phenylringen sukzessive durch einen ausgewählten Substituenten ersetzt und die VIS-Spektren von den erhaltenen homologen Farbstoffen diskutiert, sowie der Einfluß der Substituenten auf das Reaktionszentrum, das Zentralkohlenstoffatom, studiert.

Zur Erweiterung des Überblicks über die Substituentenabhängigkeit bei dieser Substanzklasse erschien es angebracht, die Skala der Substituenten zu erweitern, wobei Substituenten mit großen HAMMETT-Konstanten von besonderem Interesse sind.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die Synthese homologer Reihen von m-halogenierten p-Dimethylamino-tritanolen zu beschreiben und den Einfluß der Substituenten auf die Eigenschaften der erhaltenen Tritanole bzw. ihrer Farbkationen spektrometrisch zu untersuchen. Die Elektronenspektren der Farbkationen (Monokationen) sollen durch HMO-Rechnungen ausgewertet werden.

1.2. Methoden zur Darstellung halogensubstituierter basischer Triphenylmethyl-Verbindungen

Die erfolgreiche Synthese eines m-halogenierten p-Dimethylamino-tritanols ist bisher noch nicht beschrieben worden. Auf dem Gebiet halogensubstituierter basischer Triphenylmethyl-Verbindungen gibt es insgesamt nur wenige Veröffentlichungen. Prinzipiell können drei Methoden unterschieden werden:

1. In modifizierten FRIEDEL-CRAFTS-Synthesen können geeignete Aniline in Gegenwart von Oxidationsmitteln (z.B. Arsensäure) "zusammengeschmolzen" werden (hohe Reaktionstemperatur): Für m-halogenierte basische Triphenylmethyl-Verbindungen wurden nur Darstellungen von 3.3'-Dichlor-4.4'.4"-triamino-tritanol⁶⁾ aus p-Toluidin und 2-Chloranilin bzw. vom 3.3'-Dibrom-4.4'.4"-triamino-tritanol⁷⁾ aus 4-Aminobenzaldehyd und 2-Bromanilin angegeben. Derartige Kondensationsverfahren führen zu uneinheitlichen Produkten, die meist nur technischen Ansprüchen genügen.⁸⁾ Es konnten z.B. im ¹H-NMR-Spektrum von käuflicher Parafuchsin-Carbinolbase eindeutig Protonensignale von Arylmethyl-Gruppen nachgewiesen werden.

2. Eine direkte Kernhalogenierung vorhandener Triphenylmethyl-Verbindungen ist ebenfalls problematisch. Freie Halogene sind äußerst aggressiv. Das Molekülgerüst von Tritanolen ist gegenüber starken Oxidationsmitteln nicht stabil. Verfahren, aus farblosen (sp^3 -hybridisierten) basischen Trityl-Verbindungen (Nitrile, Äther, Carbinole) durch vorsichtiges (tiefe Temperatur, Lichtausschluß) Halogenieren in verschiedenen organischen Lösungsmitteln m-substituierte Triphenylmethylfarbstoffe (z.B. 3.3'.3"-Trichlor-kristallviolett) zu erhalten, sind patentrechtlich geschützt worden;⁹⁾ es werden keine Details (physikalische Daten, Ausbeuten) angegeben, die darauf hinweisen, daß im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierende m-halogenierte Triphenylmethylfarbstoffe tatsächlich isoliert wurden.

Auf die Möglichkeit, in stark salzsauren wäßrigen Lösungen p-Dimethylamino-tritanole zu jodieren, gründet sich eine Mikro-Jodbestimmungsmethode von HILLMANN und KUHLMANN.¹⁰⁾ Sie berichten über die Bildung von mono- und dijodierten Triphenylmethylfarbstoffen; analysenreine Verbindungen wurden von ihnen auch nicht isoliert.

Die direkte Kernbromierung von Parafuchsin zum Tris-[4-amino-3.5-dibrom-phenyl]-methanol ist mehrfach bearbeitet worden, gleichzeitig wurde über erfolglose Versuche bei der Kernchlorierung berichtet.¹¹⁾

3. Metallorganische Reaktionen wurden zuerst von BARKER, BRIDE, HALLAS und STAMP verwendet.¹²⁾ Sie untersuchten Bis-[p-Dimethylamino-phenyl]-phenyl-methanole mit einem Halogenatom (Fluor, Chlor, Brom, Jod) an dem "nichtbasischen" Phenylring, die sie darstellten durch Umsetzung von MICHLERs Keton mit natrium-, lithium- bzw. magnesiumorganischen Verbindungen, erhalten durch Jod-Metall-Austauschreaktionen an geeigneten Halogen-jodbenzolen. Die GRIGNARD-Reaktion

erweist sich als besonders günstig zur Synthese von fluorierten und chlorierten Dialkylamino-tritanolen¹³⁾, da in siedendem Diäthyläther aromatisch gebundenes Fluor oder Chlor von metallischem Magnesium nicht angegriffen werden.¹⁴⁾

Metallorganische Reaktionen bilden zweifellos das eleganteste Verfahren zur Herstellung von homologen Reihen gleichartig substituierter Tritanole. Sie liefern von der Synthese her reinere Produkte als Kondensationsreaktionen bzw. die direkte Kernsubstitution.

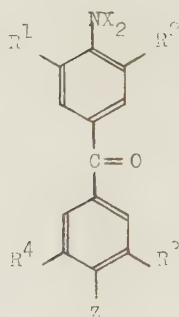
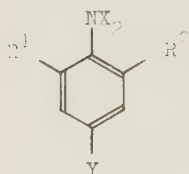
1.3. Metallorganische Synthesen und Substanzschlüssel

Die Darstellung von Tritanolen auf metallorganischem Wege ist grundsätzlich nach drei Reaktionen möglich:



Nach I sind nur symmetrische Verbindungen darstellbar, nach II sowohl diese als auch halbsymmetrische Verbindungen. Unsymmetrische Tritanole sind nur nach Weg III zugänglich, auf dem auch symmetrische und halbsymmetrische Verbindungen gewonnen werden können.

Als Ausgangsverbindungen für metallorganische Synthesen von m-halogenierten p-Dimethylamino-tritanolen werden geeignete Halogenaniline, Benzoessäureester und Benzophenone benötigt. Die Formelbilder und -nummern der Ausgangsverbindungen, sowie der Produkte sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten. Für alle Strukturen gilt der auf Seite 18 angegebene R-Schlüssel.



1: $X=H$; $Y=Br$; $R^n=H$ od. Cl

2: $X=CH_3$; $Y=Br$; R^n wie 1

3: $X=H$; $Y=J$; R^n wie 1

4: $X=CH_3$; $Y=J$; R^n wie 1

5: $X=H$; $Y=COCH_3$; R^n wie 1

6: $X=CH_3$; $Y=COCH_3$; R^n wie 1

7: $X=H$; $Y=COOC_2H_5$ od. $COOCH_3$; R^n wie 1

8: $X=CH_3$; $Y=COOC_2H_5$ od. $COOCH_3$; R^n wie 1

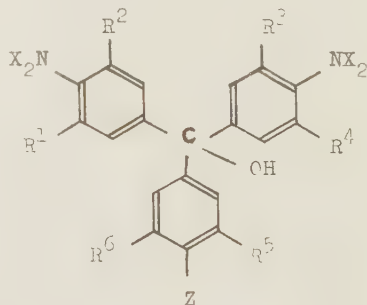
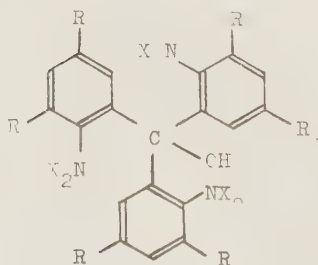
9: $X=CH_3$; $Y=Br$; $R^n=H$ od. Br

10: $X=H$; $Y=J$; R^n wie 2

11: $X=CH_3$; $Y=J$; R^n wie 2

12: $X=H$; $Y=J$; $R^n=H$ od. J

13: $X=CH_3$; $Y=J$; R^n wie 12



17: $X=CH_3$; $Z=H$; $R^n=H$ od. Cl

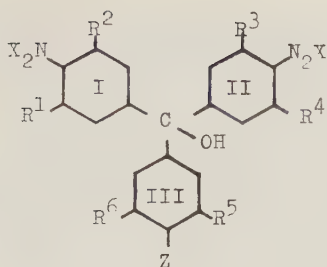
18: Monokation zu 17

19: $X=CH_3$; $Z=NX_2$; R^n wie 17

20: Monokation zu 19

21: $X=CH_3$; $R=Br$ od. J

Hinweis: Substanzenschlüssel und R-Schlüssel befinden sich auch am Schluß dieser Arbeit.



17a - 17f : $X=CH_2$; $Z=H$; $R^n=H$ oder Cl

19a - 19j : $X=CH_3$; $Z=NX_2$; R^n wie 17

R-Schlüssel

Kurz- bez.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
a						
b	+					
c	+	+				
d	+		+			
e	+	+	+			
f	+	+	+	+		
g	+		+		+	
h	+	+	+		+	
i	+	+	+	+	+	
j	+	+	+	+	+	+
	Anilin- kern I		Anilin- kern II		Anilin- kern III	

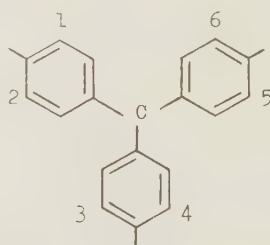
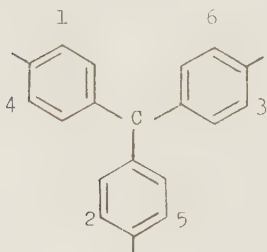
+ im R-Schlüssel bedeutet: $R^n = Hal$; Leerstelle im R-Schlüssel bedeutet $R^n = H$ oder R^n tritt in der betreffenden Verbindung nicht auf.

1.4. Homologe Reihen bei m-halogenierten p-Dimethylamino-tritanolen

Wie aus den Formelbildern auf Seite 17 ersichtlich wurden die Untersuchungen auf Bis-[p-dimethylamino]- und Tris[p-dimethylamino]-tritanole beschränkt, die auch als "Malachitgrün"-Reihe (17) bzw. "Kristallviolett"-Reihe (19) bezeichnet werden können.

Aus dem R-Schlüssel wird entnommen: Die Reihe 17 besteht aus 6 Verbindungen, davon sind zwei (17c, 17d) strukturisomer. Die Reihe 19 umfaßt 10 Glieder mit drei Isomerenpaaren (19c und 19d; 19e und 19g; 19f und 19h).

Systematische Überlegungen und experimentelle Ergebnisse haben BROSER und HARRER¹⁵⁾ dazu geführt, bei m-substituierten Triphenylmethylnfarbstoffen Verbindungen, die sich durch "überspringende" Substitution (A) der m-Positionen ableiten, als homologe Reihe zu erkennen: Die Substitutionsabhängigkeit bestimmter physikalischer und chemischer Eigenschaften bei m-substituierten Triphenylmethylnfarbstoffen ließ sich durch "Lineare-Freie-Energie-Beziehungen" zusammenfassen. Die "fortlaufende" Substitution (B) ergibt nach den experimentellen Werten keine homologe Reihe.



A: überspringende

B: fortlaufende

Substitution der m-Stellungen

Es bleibt zu überprüfen, ob für bestimmte Eigenschaften der Triphenylmethyl-Verbindungen eine homologe Reihe II durch "paarweise fortlaufende" Substitution entsteht.

Die Glieder der zuvor angeführten homologen Reihe I können nach BROSER und HARRER in zwei gleichmächtige Gruppen eingeteilt werden mit der Besonderheit, daß das mittlere Glied der gesamten Reihe I gleichzeitig der ersten Gruppe (a, b, d, g) und der zweiten Gruppe (g, h, i, j) angehört.

Die Übertragung dieser Verhältnisse ergibt für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen: Die homologe Reihe I der Malachitgrün-Carbinolbasen (17) umfaßt die 5 Glieder 17a, 17b, 17d, 17e, 17f; die postulierte homologe Reihe II enthält die Glieder 17a, 17c, 17f.

Die homologe Reihe I der Kristallviolett-Carbinolbasen (19) umfaßt die 7 Glieder 19a, 19b, 19d, 19g, 19h, 19i, 19j; die postulierte homologe Reihe II enthält die Glieder 19a, 19c, 19f, 19j. Die vollkommen unsymmetrische Verbindung 19e läßt sich in keine der möglichen homologen Reihen einordnen.

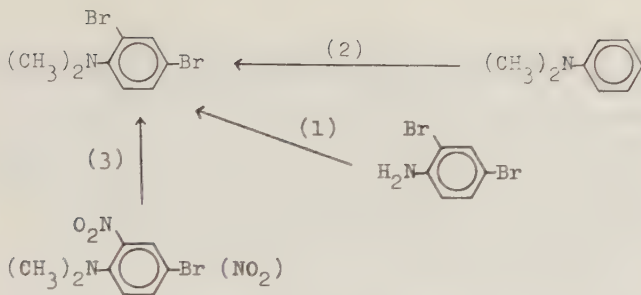
2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

2.1. Die 2.4-dihalogenierten N.N-Dimethylaniline

Grundsätzlich können o- bzw. p-Positionen der N.N-Dimethylaniline durch Halogenatome der gleichen Art bzw. verschiedener Art besetzt sein. Sind verschiedene Halogenatome im Molekül vorhanden, so sollte - im Interesse einer metallorganischen Synthese von p-Dimethylaminotritanolen - das "reaktivere" Halogenatom in 4-Stellung sein. Wie aus dem Substanzenschlüssel auf S. 17 hervorgeht, ist das Arbeitsgebiet der vorliegenden Dissertation auf die Substituenten: Chlor, Brom, Jod beschränkt.

Von den möglichen 2.4-dihalogenierten N.N-Dimethylanilinen ist die Darstellung folgender Verbindungen von besonderem Interesse: 2.4-Dibrom-N.N-dimethylanilin (9b), 4-Brom-2-chlor-N.N-dimethylanilin (2b), 2-Chlor-4-jod-N.N-dimethylanilin (4b) und 2-Brom-4-jod-N.N-dimethylanilin (11b); davon sind lediglich die Verbindungen 9b und 4b literaturbekannt. Dagegen sind die entsprechenden "gemischten" Aniline bereits alle in der Literatur beschrieben: 4-Brom-2-chlor-anilin (1b)¹⁶⁾, 2-Chlor-4-jod-anilin (3b)¹⁷⁾ und 2-Brom-4-jod-anilin (10b)¹⁸⁾.

Am Beispiel des am besten untersuchten 2.4-Dibromderivates sollen einige Darstellungsmöglichkeiten für die gewünschten N.N-Dimethylaniline genannt werden. Die übersichtlichsten Wege bilden die Methylierung (1) des 2.4-Dibrom-anilins und die direkte Bromierung (2) von N.N-Dimethylanilin. Ein selektives Einführen von Brom durch die SANDMEYER-Reaktion (3) ausgehend von geeigneten Nitroverbindungen erscheint zu aufwendig.



Von den angeführten Wegen ist (1) am aussichtsreichsten. Er wurde zuerst von FRIES¹⁹⁾ beschritten, dem es 1906 gelang, 2,4-Dibrom-anilin durch Bromieren von Acetanilid und anschließender Hydrolyse darzustellen. Das Nacharbeiten der FRIES'schen Vorschrift und die NMR-spektrometrische Überprüfung des Endproduktes ergaben jedoch, daß die Methylierung des dibromierten Anilins mit überschüssigem Dimethylsulfat in natriumhydrogenalkalischer wäßriger Lösung zu Substanzgemischen führt, in denen die gewünschte Verbindung 9b bestenfalls als Hauptprodukt vorliegt. Durch die Feststellung, daß keine quartäre "Ammoniumbase" bei dem Methylierungsprozeß entsteht - auch durch Reaktion mit Methyljodid konnte die Trimethylammonium-Verbindung nicht erhalten werden - hatte FRIES frühzeitig einen Hinweis auf den sterischen Effekt von voluminösen o-Substituenten gefunden.

Versuche, auf Grund des ausgeprägten sterischen Effekts eines o-Bromsubstituenten (Mesomeriehinderung zwischen Dimethylamino-Gruppe und Benzolkern) die Verbindung 9b in reiner Form zu erhalten, scheiterten. Die in der Literatur beschriebene Darstellung von Verbindung 4b durch Chlorieren von p-Jod-N,N-dimethylanilin (3a), ergibt ebenfalls ein DC-uneinheitliches Produkt.²⁰⁾

Das Auftreten von Substanzgemischen sowohl bei der Kernhalogenierung von N,N-Dimethylanilinen als auch

bei der N-Methylierung von o-halogenierten Anilinen kann - wie z.B. gaschromatische Untersuchungen von EFFENBERGER und MENZEL der thermischen Belastbarkeit von verschiedenen bromierten N.N-Dialkylanilinium-Verbindungen zeigen - zurückgeführt werden auf Entalkylierungs-, Enthalogenisierungs- und Isomerisierungsreaktionen; auch irreversible Oxidationsprozesse mögen eine Rolle spielen.²¹⁾

Dennoch gelang es, ein Verfahren zu entwickeln, das gestattet, aus geeignet halogenierten Anilinen die entsprechenden N.N-Dimethylaniline mit vernünftiger Reinheit in guten Ausbeuten zu synthetisieren. Bemühungen, die bei 2.4.6-trihalogenierten Verbindungen bewährte LEUCKART-WALLACH-Reaktion²²⁾ auf 2.4-dihalogenierte Aniline zu übertragen, führten nach NMR- und MS-Kontrolle zu zwar recht reinen, aber gelblichen Ölen; die Ausbeuten lagen unter 20 Prozent. Das Ergebnis der reduktiven Alkylierung mit Formaldehyd und Ameisensäure erklärt sich aus der Beobachtung von polymeren Nebenprodukten: Formaldehyd greift den aromatischen Kern z.B. an der "freien" o-Position unter Bildung von Methylol-Gruppen an, die - analog bei der Bildung von Phenol-Formaldehyd-Harzen - miteinander unter Kondensation reagieren.

Ebenfalls nur gelbliche Öle wurden erhalten durch Methylieren der Aniline mit überschüssigem, reinem Dimethylsulfat bei ca. 60°C; die Ausbeuten lagen dabei bei 50 Prozent.

Die gewünschten 2.4-disubstituierten Verbindungen können als farblose Öle mit Ausbeuten bis zu 86 Prozent nach folgendem 2-Stufen-Verfahren erhalten werden: Zuerst wird das bereits 2.4-disubstituierte Anilin der schonenden Methylierung mit überschüssigem Dimethylsulfat in wässriger, hydrogencarbonatalkalischer Lösung unterworfen. Das Rohprodukt wird NMR-spektro-

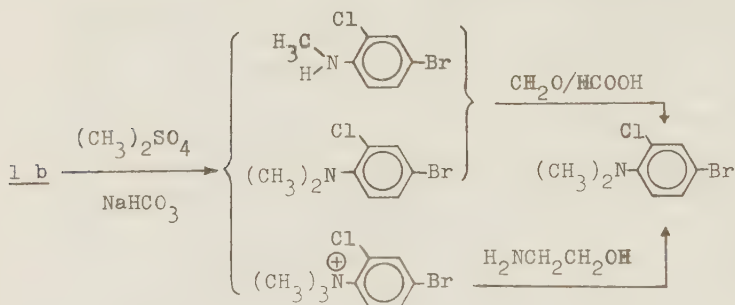
metrisch oder gaschromatographisch untersucht; es enthält 10 - 30 Prozent an N-Monomethyl-Verbindung und hauptsächlich das entsprechende dimethylierte Endprodukt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend durch die LEUCKART-WALLACH-Reaktion vollständig in N.N-Dimethyl-Verbindung überführt. Die Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation wird gegenüber der Vakuumdestillation bei 1 Torr bevorzugt, weil so farblosere Produkte erzielt werden. Eine Feindestillation erwies sich als überflüssig, eher als schädlich. In den meisten Fällen ist eine präparative Trennung am Gaschromatographen unumgänglich, denn es können Entalkylierungs-, Enthalogenisierungs- und Isomerisierungsprodukte bis zu einem Anteil von 10 Prozent im Endprodukt enthalten sein. Die Abtrennung von Isomerisierungsprodukten ist durch präparative DC- bzw. SC-Trennung nicht möglich (vgl. Kapitel 4.6.).

Bei der Verwendung von Reinststickstoff als Trägergas werden die bei der PGC-Trennung erforderlichen hohen Verdampfungstemperaturen von 225°C auch von den p-Jod-N.N-dimethylanilinen gut vertragen: Die Gaschromatogramme der einzelnen Zyklen bleiben unverändert. Allerdings ist der Zeitaufwand für eine PGC-Trennung recht hoch: Die Laufzeit des präparativen Gaschromatographen beträgt zur Gewinnung von ca. 0.15 Mol Substanz ca. 90 Stunden.

Der Reaktionsverlauf des 2-Stufen-Verfahrens ist auf der folgenden Seite am Beispiel der Synthese von Substanz 2b schematisch zusammengefaßt.

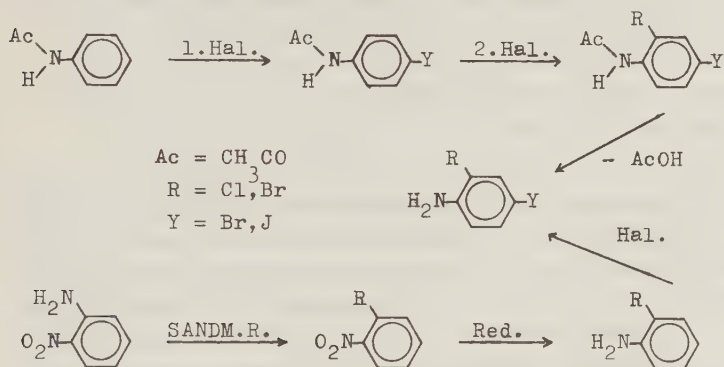
Bei der Methylierung o-chlorierter Aniline entstehen u.a. wechselnde Anteile an quartären Ammoniumverbindungen, die von verschiedenen Ansätzen gesammelt werden. Analog einer für das N.N.N'.N'-Tetramethyl-p-

phenylendiamin angegeben Vorschrift²³⁾ können die quartären Ammoniumverbindungen in Gegenwart von Äthanolamin durch Wasserdampfdestillation in das entsprechende N.N-Dimethylanilin überführt werden.



Auf die sterische Wirkung voluminöser o-Substituenten ist auch die Tatsache zurückzuführen, daß alle untersuchten N.N-Dimethylaniline bei Zimmertemperatur farblose bis leicht gelbliche Öle, die entsprechenden Aniline farblose, aus Äthanol-Wasser-Gemischen oder Petroläther recht gut auskristallisierende Feststoffe sind. Aus diesem Grund sind vom N.N-Dimethylanilin bzw. seinen halogenierten oder nitrierten Derivaten ausgehende Synthesewege für 2,4-halogenierte Ausgangsverbindungen weniger geeignet, um zu relativ einheitlichen Endprodukten zu gelangen, als von Anilinderivaten ausgehende Synthesewege: Neben den schon erwähnten Entalkylierungs- und Isomerisierungsreaktionen muß beim Halogenieren von N.N-Dimethylanilinen mit höherhalogenierten Produkten gerechnet werden; wegen der großen Ähnlichkeit der Siedepunkte der verschiedenen Produkte und der Ausgangsverbindung ist das erhaltene Substanzgemisch destillativ nicht auftrennbar. Die entsprechenden Aniline können durch sorgfältiges Umkristallisieren gereinigt werden; auch bieten die bekannten Reaktions-

führungen über N-Acetylverbindungen¹⁹⁾¹⁶⁾¹⁸⁾ bzw. o-Nitraniline²⁴⁾¹⁷⁾ die Gewähr, bereits von der Synthese her recht einheitliche Aniline des gewünschten Substitutionstyps b (1.2.4-trisubstituiert) anzusteuern:



Zu dem zweiten angegebenen Weg sei ausdrücklich angemerkt, daß das direkte Bromieren bzw. Jodieren⁺) von o-Halogen-anilin ganz bevorzugt zum ("gemischten") 2.4-dihalogenierten Produkt führt, denn die "aktivier-te" 6-Stellung wird durch den sterischen Effekt voluminöser Halogenatome kaum angegriffen. Der mögliche Umweg über N-Acetylverbindungen würde das Einführen des zweiten Halogenatoms erschweren durch zusätzliche Desaktivierung des o-Halogen-anilins; ebenso ist die Bromierung mit dem Brom-Dioxan-Komplex²⁵⁾ nicht zu empfehlen.

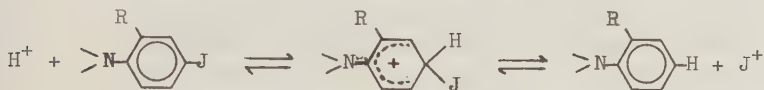
+) Die Jodierung von 2-Chloranilin wurde von DAINS et al.¹⁷⁾ nach der Methode von WHEELER mit Jod in Gegenwart von Calciumcarbonat durchgeführt; einfacher gelingt die Reaktion mit Jodchlorid in Eisessig.

Zur Synthese von p-jodierten Anilinen (3b, 10b) ist der Weg über o-Halogenaniline vorzuziehen, da bei den in der Literatur beschriebenen Wegen über N-Acetylverbindungen in erheblichem Maße Isomerisierungsprodukte im Reaktionsgemisch enthalten sind; so wurde z.B. bei der Synthese von 2-Brom-4-jodanilin (10b) nach dem Acetanilid-Verfahren 2.4-Dibromanilin in nahezu doppelter Menge gebildet wie das gewünschte Endprodukt! Das 2-Chlor-4-jodanilin (3b) konnte dagegen nach dem o-Nitranilin-Verfahren analysenrein gewonnen werden.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß die in der älteren Literatur angegebenen Analysenwerte für Aniline mit verschiedenen Halogenatomen - und mithin die entsprechenden Synthesewege - in jedem Falle einer kritischen Überprüfung bedürfen, da die quantitative Analyse von verschiedenen Halogenen nebeneinander nicht unproblematisch ist. Heute stehen insbesondere durch gaschromatographische und massenspektrometrische Verfahren schärfere Analysenmethoden zur Verfügung, die in Verbindung mit der quantitativen Analyse - mit der strukturisomere Verunreinigungen nicht "erkannt" werden können - Reinheit und Struktur der meisten chemischen Verbindungen in eindeutiger Weise zu bestimmen gestatten.

Die leichte Abspaltbarkeit von aromatisch gebundenem Jod führt auch zu Komplikationen bei der reduktiven Methylierung von Jodanilinen mit Formaldehyd/Ameisensäure (LEUCKART-WALLACH-Reaktion²²): Es wird neben der erwarteten Kohlendioxidentwicklung gleichzeitig - auch bei Zimmertemperatur - die Abspaltung von elementarem Jod beobachtet, das sich als grauschwarze Schuppen am Kühler abscheidet, im Verlaufe der Reaktion jedoch wieder aufgenommen wird. Diese Jodabspaltung kann - in Analogie zu den Ausführungen von EFFEN-

BERGER und MENZEL²¹⁾ - durch die erleichterte Enthalo-
genierung auf der Stufe des kationischen σ -Komplexes
erklärt werden:



Neben der gewünschten N-Methylierung durch den Form-
aldehyd, bei der die Ameisensäure als Hydridionen-
Donator (Kryptobase) wirkt, greifen in einer Konkur-
renzreaktion Protonen der Ameisensäure den aromatischen
Kern an der Stelle des Jodsubstituenten an. Das abge-
spaltenen Jodkation wird durch Ameisensäure zum ele-
mentaren Jod reduziert. Elementares Jod reagiert in
einer langsamen Substitutionsreaktion mit dem Aromaten
nach einem Mechanismus, der nicht genau geklärt ist.²⁶⁾

Da die direkte Chlorierung bzw. Bromierung von o-chlo-
rierten bzw. o-bromierten N.N-Dimethylanilinen zu
Substanzgemischen führt, die vollständig nur gaschroma-
tographisch aufgetrennt werden können, wurde die Kern-
jodierung dieser Verbindungen nicht untersucht. Ob die
Diazotierung o-halogenierter - literaturunbekannter -
p-Amino-N.N-dimethylaniline in Verbindung mit der Reak-
tion mit Jodid-Ionen mögliche Synthesewege sind, um
die gewünschten p-Jod-N.N-dimethylaniline 4b, 11b, 13b
analysen- und isomerenrein ohne PGC-Trennung zu erhal-
ten, ist nicht sicher; das Verfahren gilt als die beste
Methode zur Einführung von Jod in einen aromatischen
Kern²⁷⁾. In diesem Zusammenhang wird auf das Ergebnis
des in Kapitel 2.2. (S. 31) beschriebenen Versuches
mit 3.5-Dichlor-[4-N.N-dimethylamino]-anilin als Ausgangs-
verbindung hingewiesen.

Bei den in Kapitel 2.1. erläuterten Synthesen von halogenierten N.N-Dimethylanilinen des Substitutionstyps b (1.2.4-trisubstituierter Kern) ist es nur bei der Darstellung von 4-Brom-2-chlor-N.N-dimethylanilin (2b) gelungen, ein analysenreines und isomerenfreies Produkt ohne den Einsatz des präparativen Gaschromatographen zu erhalten.

2.2. Die 2.4.6-trihalogenierten N.N-Dimethylaniline

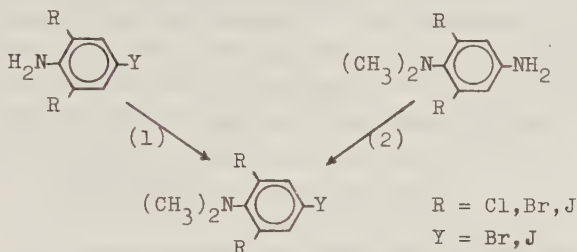
Entsprechend den Ausführungen zu Beginn des vorigen Kapitels sind als Ausgangsverbindungen für metallorganische Synthesen der gewünschten Triphenylmethanole folgende gleichartig bzw. "gemischt" halogenierte N.N-Dimethylaniline von Interesse: 4-Brom-2.6-dichlor-N.N-dimethylanilin (2c), 2.6-Dichlor-4-jod-N.N-dimethylanilin (4c), 2.4.6-Tribrom-N.N-dimethylanilin (9c), 2.6-Dibrom-4-jod-N.N-dimethylanilin (11c), 2.4.6-Trijod-N.N-dimethylanilin (12c); davon können die Verbindungen 9c und 12c nach literaturbekannten Verfahren relativ problemlos dargestellt werden.²⁸⁾²⁹⁾ Von den übrigen Verbindungen sind bisher lediglich die entsprechenden Aniline 1c, 3c und 10c in der Literatur³⁰⁾³¹⁾³²⁾ beschrieben.

Wegen der schon bei den 2.4-dihalogenierten Verbindungen beobachteten unvermeidlichen Entalkylierungs- und Isomerisierungsreaktionen bei der direkten Kernhalogenierung von N.N-Dimethylanilinen kommen zur Synthese der gewünschten N.N-Dimethylaniline mit dem Substitutionstyp c (1.2.3.5-tetrasubstituierter Kern) besonders solche Verfahren in Frage, die von geeigneten Anilinen ausgehen. Es bieten sich prinzipiell zwei Wege an:

1. N-Methylierung von Anilinen, die bereits die gewünschten Halogenatome in den richtigen Positionen besitzen,

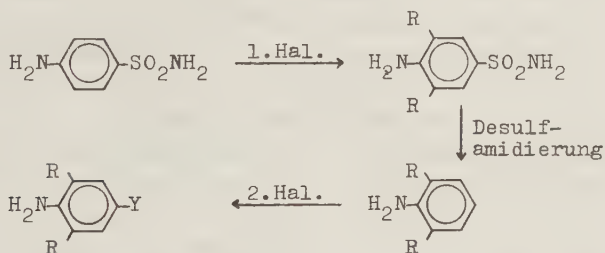
2. Diszotierung von geeignet substituierten p-N.N-Di-

methylamino-anilinen und anschließendes Einführen von Halogen mit oder ohne SANDMEYER-Katalysator.



Das zweite Verfahren sollte zum Einführen des recht locker an Aromaten gebundenen Jodatoms geeignet sein; das erste Verfahren stellt den in der Literatur benutzten Syntheseweg für die gleichartig halogenierten N,N-Dimethylaniline 9c und 12c dar.

Die Darstellung der Aniline mit verschiedenen Halogenatomen gelingt nach dem unten angegebenen Sulfanilamid-Verfahren:³³⁾

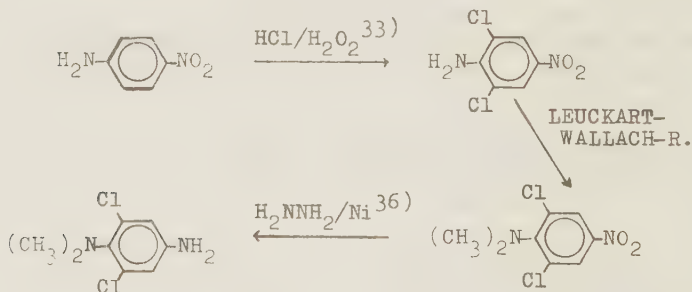


Auf der Stufe des 3,5-dihalogenierten Sulfanilamids muß das Hauptprodukt von dem als Nebenprodukt entstandenen symmetrischen Trihalogen-anilin durch Lösen in 1 N Natronlauge abgetrennt werden. Monohalogenierte Sulfanilamide konnten im Gegensatz zu den in der Vorschrift gegebenen Hinweisen nach diesem Verfahren nicht hergestellt werden. Allerdings bereitet die Desulfamidierung durch Wasserdampfdestillation aus siedender 70prozentiger Schwefelsäure bisweilen Schwierigkeiten:

Die Abspaltung der Schutzgruppe aus ca. 0.15 Mol 3.5-Dibrom-sulfanilamid erforderte einen Arbeitsaufwand von 40 Stunden bei einer Ausbeute von 65 Prozent an 2.6-Dibrom-anilin. Das abschließende Einführen des Halogenatoms (Y) ist vollkommen unproblematisch.

Die Darstellung der erforderlichen Ausgangsverbindungen für das zweite auf Seite 30 angegebene Verfahren gelingt ohne weiteres: Die entsprechenden 2.6-Dichlor- bzw. 2.6-Dibrom-4-nitraniline sind literaturbekannt.³⁴⁾

Dieser Syntheseweg wurde exemplarisch am Beispiel der Darstellung von 2.6-Dichlor-4-jod-N.N-dimethylanilin (4c) untersucht, denn das als Zwischenprodukt erhaltene m-dichlorierte N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin ist ebenfalls mehrfach beschrieben worden.³⁵⁾ Der Reaktionsweg ist nachfolgend zusammengefaßt:



Die Diazotierung des entsprechenden p-Phenylendiamins nach den üblichen Verfahren³⁷⁾ und die anschließende Umsetzung mit überschüssigem Natriumjodid führte zu einem 3-Komponentengemisch, in dem die gewünschte Verbindung 4c neben nichtdiazotierter Ausgangsverbindung und 2.6-Dichlor-N.N-dimethylanilin im Verhältnis 80:8:11 durch gaschromatographische Analyse nachgewiesen werden konnte. Dieses Substanzgemisch ist nicht für eine übersichtliche metallorganische Synthese geeignet.

Die Synthese von fast analysenreinen und isomerenfreien N,N-Dimethylanilinen mit dem Substitutionstyp c - ohne daß eine PGC-Trennung erforderlich war - ist außer bei gleichartig halogenierten Verbindungen (die 2.4.6-trijodierte Verbindung 12c ist ein aus Petroläther gut auskristallisierender Feststoff) nur in einigen Fällen für das 4-Brom-2.6-dichlor-N,N-dimethylanilin (2c) gelungen.

2.3. Die m-chlorierten p-Dimethylamino-benzoesäuren und ihre Ester

Aus den in Kapitel 1.3. angegebenen Reaktionsgleichungen kann entnommen werden, daß für metallorganische Synthesen halb- und unsymmetrischer m-halogenierter p-Dimethylaminotritanole entsprechend substituierte Carbonylverbindungen (Carbonsäureester, Ketone) erforderlich sind. Wegen der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Schwierigkeiten bei der Darstellung der geeigneten Ausgangsverbindungen (Halogenaromaten) mit Brom- bzw. Jodatomen in benachbarter Stellung zur Dimethylamino-Gruppe, und auch wegen der in Kapitel 3.2. dargestellten Ergebnisse bei den metallorganischen Syntheseversuchen - es entstanden als Hauptprodukte nicht immer die erwarteten Verbindungen, wurde an dieser Stelle das Arbeitsgebiet der vorliegenden Dissertation auf m-chlorierte p-Dimethylaminocarbonylverbindungen beschränkt: Chlor ist an aromatischen Kernen relativ fest gebunden; es übt von den ausgewählten Substituenten den kleinsten sterischen Effekt aus. Ein weiterer Grund für die Begrenzung des Dissertationsvorhaben war die in Kapitel 4.4. diskutierte Tatsache, daß bereits p-Dimethylaminotritanole mit zwei m-Chlorsubstituenten in wäßriger Lösung nicht mehr in Farbstoffe überführt werden können, und sogar in organischen Lösungsmitteln die Endglieder der in

Kapitel 1.4. definierten homologen Reihen der m-chlorierten Tritanole der Malachitgrün- bzw. Kristallviolett-Reihen (17 bzw. 19) durch Ansäuern keine farbigen Monokationen (18 bzw. 20) mehr bilden.

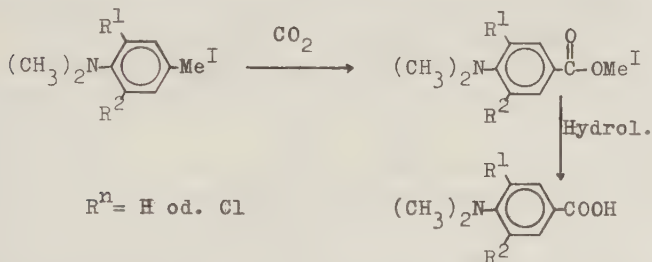
Die für metallorganische Synthesen von halb- und unsymmetrischen m-chlorierten p-Dimethylaminotritanolen erforderlichen Carbonsäureester leiten sich von folgenden literaturbekannten Carbonsäuren ab: Benzoesäure, 4-Dimethylamino-benzoesäure (6a), 3-Chlor-4-dimethylamino-benzoesäure (6b), 3.5-Dichlor-4-dimethylamino-benzoesäure (6c). Verbindung 6a, durch Methylieren der physiologisch stark aktiven p-Amino-benzoesäure (5a) leicht zugänglich, ist auch schon auf metallorganischen Wegen dargestellt worden.³⁸⁾ Metallorganische Synthesen für die Säuren 6b und 6c sind bisher noch nicht bekannt geworden; Verbindung 6b wurde aus 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure durch eine SANDMEYER-Reaktion erhalten,³⁹⁾ während die dichlorierte Säure 6c durch alkalische Hydrolyse des entsprechenden, nicht isolierten Methylesters 8c-Me dargestellt wurde.⁴⁰⁾

Über erfolgreiche Synthesen der m-chlorierten p-Dimethylamino-benzoesäureester 8b bzw. 8c ist bisher in der Literatur noch nicht berichtet worden. Benzoesäureäthylester und p-Dimethylamino-benzoesäureäthylester (8a-Et) können käuflich erworben werden.

Geeignete metallorganische Verbindungen zur Synthese der Benzoesäuren 6b bzw. 6c sind aus den in der vorliegenden Arbeit zuerst beschriebenen Bromaromaten 2b bzw. 2c oder Jodaromaten 4b bzw. 4c zugänglich. Obwohl aromatisch gebundenes Chlor von metallischem Magnesium in siedendem Diäthyläther nicht angegriffen wird,¹⁴⁾ ist - wie in Kapitel 3.2. ausführlich gezeigt wird - die GRIGNARD-Reaktion zur Erzeugung der erforderlichen metallorganischen Verbindungen der Halogen-Metall-Austauschreaktion mit n-Butyllithium bei tiefen Tempera-

turen deutlich unterlegen.

Die Darstellung der Carbonsäuren aus metallorganischen Verbindungen verläuft nach folgendem Reaktionsschema:

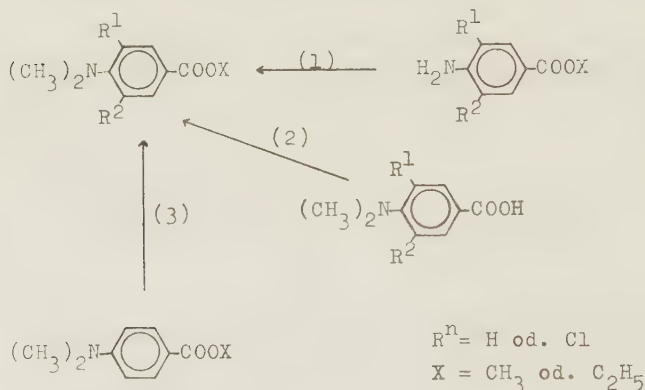


Eine Problematik bei der Planung der Reaktionsführung ist die Berücksichtigung der metallorganisch sehr reaktionsfähigen Chloratome. Dieses Problem läßt sich bei der n-butyllithiumorganischen Synthese sehr elegant durch eine in die Reaktionslösung eintauchende, mit einer Glasfritte versehenen Gaseinleitungsvorrichtung lösen, die durch eine Verzweigung von Stickstoff auf Kohlendioxid umgeschaltet werden kann.

Die Ausbeuten der soeben beschriebenen Carbonisierungsreaktionen sind nicht ganz zufriedenstellend. Die Übereinstimmung der physikalischen Daten der erhaltenen m-chlorierten Carbonsäuren mit denen nach anderen Verfahren gewonnenen stellt immerhin einen chemischen Strukturbeweis für diese Verbindungen dar.

Da bei der Reaktion von metallorganischen Verbindungen mit Carbonsäureestern nur der Säurerest des verwendeten Esters in das Endprodukt eingebaut wird, spielt die Struktur der alkoholischen Esterkomponenten für die Strukturen der zu synthetisierenden tertiären Alkohole keine Rolle; darum sind im Substanzenschlüssel auf Seite 17 keine verschiedenen Formelnummern für Methyl- bzw. Äthylester mit gleichem Säurerest vorgesehen.

Es wurden drei Synthesemöglichkeiten für die benötigten Benzoessäureester 8b und 8c untersucht:



1. Die N-Methylierung von bereits m-chlorierten Benzoessäureestern nach der LEUCKART-WALLACH-Reaktion,
2. Die Veresterung von bereits m-chlorierten Benzoessäuren nach dem Diazomethan-Verfahren,
3. Die vorsichtige Chlorierung von p-Dimethylamino-benzoessäureäthylester (8a-Et).

Zur Untersuchung der LEUCKART-WALLACH-Reaktion (1)²²⁾ ist als Ausgangsverbindung der Ester 7b oder 7c erforderlich. Da die von HOLMES und BAYER⁴¹⁾ durchgeführte Chlorierung von p-Amino-benzoessäure-äthylester (7a-Et) mit konzentrierter Salzsäure und Wasserstoffperoxid als nicht besonders geeignet erschien, wurde die Chlorierung von 7a-Et in Analogie zu einer für die Darstellung von 3.5-Dichlor-4-hydroxy-benzoessäure-äthylester gegebenen Vorschrift⁴²⁾ mit Sulfurylchlorid durchgeführt. Es erwies sich, daß das Sulfurylchlorid-Verfahren keine Vorteile gegenüber dem von HOLMES und BAYER angegebenen bietet, denn das Reaktionsgemisch mußte

wegen Kristallisationshemmungen einer verlustreichen Vakuumdestillation unterworfen werden.^{x)} Der erhaltene Ester 7c-Et kann ohne besondere Schwierigkeiten mit Formaldehyd/Ameisensäure methyliert werden; wegen seiner Schwerlöslichkeit in Diäthyläther wird der 3.5-Dichlor-4-dimethylamino-benzoesäure-äthylester (8c-Et) mit Chloroform aus dem Reaktionsgemisch extrahiert.

Die in der Praxis bewährte Veresterung (2) von Carbonsäuren mit Diazomethan⁴³⁾ ist bei den sterisch gehinderten m-chlorierten p-Dimethylamino-benzoesäuren ohne weiteres möglich. Das Verfahren wurde am Beispiel der Reaktion von Diazomethan mit der Benzoesäure 6c realisiert, die metallorganisch synthetisiert worden war.

Die Chlorierung (3) von - auch käuflich erhältlichem - p-Dimethylamino-benzoesäure-äthylester erfordert sehr schonende Reaktionsbedingungen: Unter sauren bzw. basischen Bedingungen wird die Ester-Gruppe angegriffen; dazu kommt die Neigung der durch voluminöse o-Substituenten sterisch gehinderten Dimethylamino-Gruppe zu Entalkylierungsreaktionen. Versuche zur Chlorierung mit Sulfurylchlorid führten zu Reaktionsgemischen, in denen NMR-spektrometrisch keine N-Methyl-Protonensignale mehr nachgewiesen werden konnten. Auch die N-Acetyl-Gruppe, die vorher in das Molekülgerüst von 8a eingeführt worden war, um den monochlorierten Ester 8b zu synthetisieren, wurde abgespalten. Die Chlorierung des in Eisessig gelösten Esters 8a mit einer Chlor-Eisessig-Lösung von bekanntem Chlorgehalt bei 10°C führt zu Reaktionsgemischen, aus denen der Ester 8b - ebenso der Ester 8c - durch säulenchromatische Trennung (SC-Trennung) isoliert werden kann. Als Trägermaterial ist Kieselgel geeignet, als Laufmittel Benzol.

x) Sdp. 191°C/15 Torr ; Umkristallisation aus Ligroin-Äthanol: Schmp. 61-63°C (Lit. 60-64°C) ; Ausb. 22%

Alle drei diskutierten Synthesemöglichkeiten sind gleichermaßen zur Darstellung der gewünschten m-chlorierten p-Dimethylamino-benzoesäureester geeignet; wenn die entsprechenden Benzoessäuren vorliegen, ist das Diazomethan-Verfahren zur Erzielung möglichst reiner Endprodukte den anderen Verfahren vorzuziehen.

Die m-chlorierten p-Dimethylamino-benzoesäureester 8b und 8c erleiden bei der Destillation unter Stickstoff bei 1 Torr teilweise Zersetzung. Auch bei der PGC-Trennung wird Zersetzung beobachtet. Auf die Durchführung von quantitativen Analysen wurde verzichtet. Die Strukturen der dargestellten Verbindungen konnten mit NMR- und massenspektrometrischen Untersuchungen sichergestellt werden; die erfolgreichen Synthesen der halbsymmetrischen Triphenylmethanole 19h und 19i - die ohne diese Ester nicht möglich sind - stellen zusätzlich einen chemischen Strukturbeweis für die Ester 8b und 8c dar.

2.4. Die Chlorierung von 4-Dimethylamino-benzophenon und von MICHLERS Keton

Zur Synthese von unsymmetrischen Triphenylmethanolen - tertiäre Alkohole mit drei verschieden substituierten aromatischen Kernen - sind nach der in Kapitel 1.3. angegebenen Reaktionsgleichung III unsymmetrische Ketone erforderlich. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierenden unsymmetrischen aromatischen Ketone leiten sich ab vom p-Dimethylamino-benzophenon (15a) - das bereits selbst eine geeignete Ausgangsverbindung für die Darstellung der unsymmetrischen p-Dimethylamino-tritanole 17b und 17c ist - und vom MICHLERSchen Keton (16a).

Durch vorsichtiges Chlorieren mit einer Chlor-Eisessig-Lösung von bekanntem Chlorgehalt des leicht zugänglichen p-Dimethylamino-benzophenons⁴⁴⁾ können beide mög-

lichen m-chlorierten Benzophenone 15b und 15c erhalten werden. So entstehen beim Zutropfen der 1.5fachen Menge an ca. 9prozentiger Chlor-Eisessig-Lösung zum in Eisessig gelösten Benzophenon 15a bei einer Innentemperatur von 10°C 3-Chlor-4-dimethylamino-benzophenon (15b) und 3.5-Dichlor-4-dimethylamino-benzophenon (15c) ungefähr im Verhältnis 1:1, wobei dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/Benzol) das Entstehen von nur wenig Nebenprodukten beobachtet wird. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches gelingt auf Grund der unterschiedlichen R_F -Werte durch SC-Trennung über Kieselgel mit Benzol als Laufmittel (vgl. Kap. 4.6.). Versuche mit der 2-2.5fachen Menge an Chlor-Eisessig-Lösung - zur gezielten Synthese des dichlorierten Benzophenons 15c - haben eine erhebliche Zunahme an Nebenprodukten zur Folge.

Von den drei möglichen unsymmetrischen m-chlorierten MICHLERSchen Ketone 16b, 16c, 16e konnte keines nach dem bei den p-Dimethylamino-benzophenonen beschriebenen Verfahren isoliert werden. Die Variante - Einleiten von Chlorgas in die Lösung von MICHLERS Keton in Chloroform - führt wie erwartet zur Ausfällung eines Hydrochlorids, das durch Eintragen in wäßrige Natronlauge in die entsprechende freie Base umgewandelt werden kann; nach NMR- und massenspektrometrischen Untersuchungen, unterstützt durch quantitative Analyse, handelt es sich um das symmetrische tetrachlorierte MICHLERSche Keton 16f.

Da die Synthese des Säurechlorids der 3.5-dichlorierten 4-Amino-benzoesäure⁴⁰⁾ (5c) durch Kochen mit Thionylchlorid mißlang, mithin die geplante FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung zu einem unsymmetrischen 4-Amino-3.5-dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon nicht realisiert werden konnte, wurde auf die Synthese des einzigen unsymmetrischen Tritanols der Kristallviolett-Reihe 19e verzichtet.

3. Metallorganische Synthesen

3.1. Untersuchung von Metallierungsreaktionen bei höherhalogenierten N.N-Dimethylanilinen

Die Darstellung durch metallorganische Reaktionen von solchen p-Dimethylamino-tritanolen, die nach dem Vollzug der Synthesen metallorganisch reaktionsfähige Halogenatome enthalten, ist nicht unproblematisch. Die im Kapitel 1.3. (S.16) angegeben allgemeinen Reaktionsmöglichkeiten für metallorganische Synthesen von tertiären Alkoholen müssen unter dem Gesichtspunkt überprüft werden, in welcher Weise es gelingen kann, halogenierte Tritanole zu erhalten.

Reaktionen von metallorganischen Verbindungen, die kein aromatisch gebundenes Halogenatom besitzen, können nur dann zu m-halogenierten p-Dimethylamino-tritanolen führen, wenn sie mit solchen Carbonylkomponenten umgesetzt werden, die die gewünschten Dimethylamino- und Halogensubstituenten bereits enthalten. Es können so nicht symmetrisch substituierte Tritanole synthetisiert werden, ebenso nicht halbsymmetrische Verbindungen, in denen alle Phenylkerne wenigstens ein Halogenatom besitzen.

Es ist also unumgänglich, nach einer Reaktionsführung zu suchen, die es gestattet, metallorganische Verbindungen mit Halogen- und Dimethylamino-Substituenten herzustellen. Als Synthesemöglichkeit bieten sich partielle Halogen-Metall-Austauschreaktionen an geeignet substituierten höherhalogenierten N.N-Dimethylanilinen an.

Polare Organometallverbindungen sind wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit für Halogen-Metall-Austauschprozesse

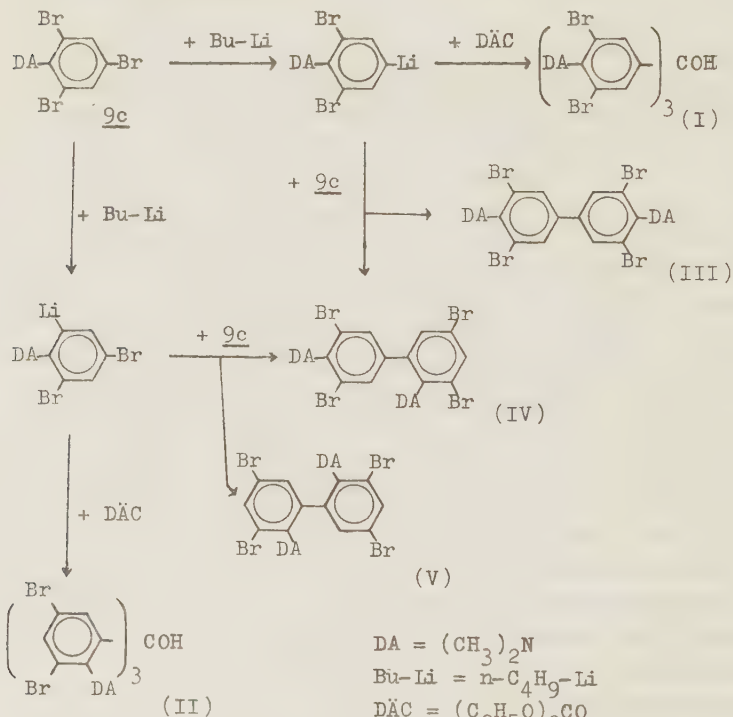
bei tiefen Temperaturen sehr geeignet.⁴⁵⁾⁴⁶⁾ Andererseits wird vor dem Umgang mit Organolithium-Verbindungen im Zusammenhang mit Bromaromaten gewarnt: BRETHERRICK⁴⁷⁾ und JANZEN⁴⁸⁾ berichten über Explosionen bei Versuchen, m-Dibrombenzol mit n-Butyllithium zu metallieren, explosionsartigen Reaktionsverlauf beobachtete auch HARRE⁴⁹⁾ bei dem Versuch einer partiellen Metallierung von 2.4.6-Tribrom-phenyl-trimethylsilyl-äther mit n-Butyllithium.

Als Testversuche wurden in 0.02 molaren Ansätzen die leicht zugänglichen 2.4.6-trihalogenierten Verbindungen 9c bzw. 13c in hoher Verdünnung (1:100) mit Diäthyläther als Lösungsmittel bei tiefer Temperatur (-30°C) unter Stickstoff mit einem Äquivalent einer ca. 0.4 M ätherischen n-Butyllithiumlösung zur Reaktion gebracht. Die Metallierung vollzog sich ohne Explosionserscheinungen unter Gelb- bzw. Braunfärbung der Reaktionsmischung. Um die eingetretene Halogen-Metall-Austauschreaktion zu untersuchen, wurden die metallorganischen Reaktionsgemische mit überschüssigem Diäthylcarbonat umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der DC-Untersuchung waren mindestens vier Komponenten in größerer Menge entstanden. Es gelang, die Hauptkomponente durch mühsames Auskristallisieren aus Äthanol und Petroläther zu isolieren. Nach quantitativer Analyse und NMR-Untersuchung wurden diese Verbindungen als hexahalogenierte Tris-[o-dimethylamino-phenyl]-methanole 21-Br bzw. 21-J erkannt, d.h. es wurde bei der Metallierungsreaktion hauptsächlich ein zur Dimethylamino-Gruppe o-ständiges Halogenatom ersetzt.

Interessanterweise führt die Hauptreaktion der eben beschriebenen metallorganischen Reaktionsgemische mit ätherischen Lösungen, die überschüssiges Trockeneis enthalten, zu den identischen Endprodukten 21; die erwar-

teten 3.5-dihalogenierten 4-Dimethylamino-benzoesäuren entstehen nicht.

Das nachfolgend angegebene Reaktionsschema ist eine Zusammenstellung der soeben beschriebenen metallorganischen Reaktionen; dabei sind mögliche Entalkylierungs- und Enthalogenisierungsreaktionen (sterische Behinderung der Dimethylamino-Gruppe durch die o-Halogenatome) nicht berücksichtigt:



Die möglichen Reaktionen sind exemplarisch für das Beispiel 2.4.6-Tribrom-N.N-dimethylanilin formuliert. Es ist ersichtlich, daß neben den beiden Strukturisomeren Tritanolen (I, II) - von denen II mit dem oben

erwähnten Hauptprodukt 21-Br identisch ist - durch modifizierte WURTZ-FITTIG-Reaktionen drei strukturiere Diphenylderivate (III - V) entstehen können. Diese Überlegungen erklären z.T. das Auftreten von mehreren Nebenprodukten, wie sie durch die DC-Untersuchung festgestellt wurden. Entstandene Diphenyl-derivate werden beim Bestrahlen der DC-Platten mit ultraviolettem Licht zu eigener Fluoreszenz angeregt und ihre Bildung so erkannt.

Aus diesen Ergebnissen kann die Schlußfolgerung gezogen werden: Die gewünschten m-halogenierten p-Dimethylamino-tritanole sind durch metallorganische Reaktionen ausgehend von gleichartig substituierten 2.4.6-Trihalogen-N.N-dimethylanilinen nicht darstellbar, wenn n-Butyllithium als Metallierungsreagenz benutzt wird; der partielle Ersatz von aromatisch gebundenen Halogenatomen durch Lithiumatome ist - bei Einhalten der nötigen Vorsichtsmaßnahmen - möglich. Es war nun interessant zu überprüfen, ob die Metallierung durch n-Butyllithium von höherhalogenierten N.N-Dimethylanilinen, die verschieden reaktive Halogenatome enthalten, selektiv in dem Sinne gestaltet werden kann, daß das zur Dimethylamino-Gruppe p-ständige Halogenatom ausgetauscht wird.

Entsprechende Syntheseveruche mit den Jodaromaten 11b bzw. 11c als Ausgangsverbindungen führten zu Substanzgemischen, in denen dünnschichtchromatographisch ein deutlicher Anstieg der Bildung von Diphenylderivaten festgestellt werden konnte. Die massenspektrometrische Untersuchung der erhaltenen amorphen Rohprodukte bestätigte die Anwesenheit von dibromierten bzw. tetrabromierten Bis-[dimethylamino-]diphenylverbindungen $C_{16}H_{18}Br_2N_2$ ($m/e=396$) bzw. $C_{16}H_{16}Br_4N_2$ ($m/e=552$) durch das Auftreten der entsprechenden Molpeaks in den Spektren. Die Isolierung von analysenreinen Verbindungen wurde nicht versucht.

Die Metallierung der Bromaromaten 2b bzw. 2c mit n-Butyllithium in ätherischer Lösung und die Charakterisierung des Halogen-Metall-Austauschprozesses durch anschließende Umsetzung mit Diäthylcarbonat führte endlich zu Substanzgemischen, in denen die gewünschten symmetrischen p-Dimethylamino-tritanole 19g bzw. 19j als Hauptkomponenten enthalten waren. Die Isolierung dieser Produkte aus den erhaltenen viskosen Reaktionsgemischen durch Kristallisationsversuche aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen gelang jedoch zunächst nicht. Nach zweimonatigem Stehen in Gegenwart einer Äthanol-Ligroin-Mischung kristallisierte das zähe Rohcarbinol des hexachlorierten Tritanols 19j aus, dessen Struktur durch quantitative Analyse und NMR-spektrometrische Untersuchung eindeutig geklärt werden konnte. Nach dieser ersten Auskristallisation von 19j war es leicht möglich, durch Digerieren mit Hexan von äthanolischen Mutterlaugen paralleler Synthesansätze weitere kristalline Mengen an 19j zu isolieren.

Die Reindarstellung des trichlorierten Tritanols 19g gelang indessen nicht. Da DC-Untersuchungen der durch n-Butyllithium als Metallierungsreagenz gewonnenen Rohprodukte die Bildung von erheblichen Mengen an Nebenprodukten signalisierten, wurde an dieser Stelle der Bemühungen um die Realisation eines partiellen Halogen-Metall-Austausches an höherhalogenierten N,N-Dimethylanilinen dazu übergegangen, die GRIGNARD-Reaktion zu erproben. Wie schon im Kapitel 1.2. (S.16) erwähnt, ist es in diäthylätherischer Lösung möglich, GRIGNARD-Verbindungen herzustellen, die aromatisch gebundenes Chlor enthalten.¹⁴⁾ Außerdem konnte erwartet werden, daß die Selektivität des Halogen-Metall-Austauschprozesses durch die relative Größe des Magnesiumhalogenid-Restes gesteigert sein sollte.

Die Umsetzung von Magnesiumspänen in Diäthyläther mit organischen Bromverbindungen ist makroskopisch erkennbar: Das Metall löst sich langsam in exothermer Reaktion, wobei die Ausbildung der Mg-C-Bindung bei der Bildung der GRIGNARD-Verbindung endotherm, die Knüpfung der Mg-Br-Bindung dagegen so stark exotherm ist, daß die Gesamtreaktion ermöglicht wird.⁵⁰⁾ Im allgemeinen gelingt die Herstellung aliphatischer magnesiumorganischer Verbindungen leichter als die von aromatischen.

Die Reaktion der Bromaromaten 2b bzw. 2c mit Magnesiumspänen verläuft sowohl in Diäthyläther als auch in dem von COATES et al.⁵¹⁾ empfohlenen stärker basischen und höher siedenden Lösungsmittel Tetrahydrofuran extrem langsam; vermutlich ist die Gesamtreaktion der Bildung der entsprechenden GRIGNARD-Verbindungen sogar endotherm, denn es konnte auch nach 16stündigem Erhitzen in den angegebenen Lösungsmitteln nur unvollständige Umsetzungen bei 0.02-molaren Ansätzen erreicht werden. Wegen der Wasserdampflichkeit der Ausgangsverbindungen sind unvollständige Umsetzungen leicht feststellbar. Durch die relativ hohen Reaktionstemperaturen werden Nebenreaktionen begünstigt.

Als ein weiterer Nachteil magnesiumorganischer Verfahren kann das schlechte Anspringen der GRIGNARD-Reaktion angeführt werden; im Falle der Verbindungen 2b bzw. 2c konnte die Reaktion nur in Gang gebracht werden, wenn das Reaktionsgemisch zuvor durch Herstellen einer aliphatischen magnesiumorganischen Verbindung "aktiviert" wurde (vgl. Kap. 5.2.7.1.), eine Maßnahme, die ebenfalls Nebenreaktionen zur Folge haben kann.

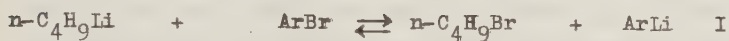
Die wesentlich schlechtere Reaktionsfähigkeit magnesiumorganischer Verbindungen gegenüber lithiumorganischer ermöglichte andererseits die erste metallorganische Synthese einer p-Dimethylamino-benzoesäure mit aromatisch gebundenem Chlor: Die literaturbekannte Säure 6b³⁹⁾

wurde durch Eingießen des aus dem Bromaromaten 2b erhaltenen GRIGNARD-Reagenzes in überschüssiges Trockeneis in Äther erhalten; damit ist der übliche chemische Nachweis für die diskutierte Brom-Magnesium-Austauschreaktion erbracht. Es kann abschließend angemerkt werden, daß durch Umsetzung des gleichen GRIGNARD-Reagenzes mit überschüssigem Diäthylcarbonat auch das Triphenylmethanol 19g synthetisiert werden konnte.

Dennoch erschien es bald weniger aussichtsreich zu versuchen, die Metallierung höherhalogenierter N.N-Dimethylaniline durch Magnesium zu verbessern als die entsprechende Ummetallierung mit dem n-Butyllithium-Reagenz: Die Überlegenheit lithiumorganischer Reaktionen gegenüber magnesiumorganischer Reaktionen ist in unserem Arbeitskreis an zahlreichen Beispielen gefunden und von HARRER zusammengestellt worden⁵²⁾; eine Verbesserung der magnesiumorganischen Synthese durch Zusatz des bei n-butyllithiumorganischen Synthesen bewährten Chelatbildners Tetramethyläthylendiamin⁵³⁾⁵⁴⁾ um die Bildung der GRIGNARD-Verbindung zu fördern - bzw. durch Vorlegen der jeweiligen Bromaromaten im Gemisch mit den Carbonylreagentien - um die Bildung des GRIGNARD-Adduktes zu fördern - gelang nicht.

Um über die erforderlichen Synthesebedingungen für die Ummetallierung zwischen n-Butyllithium und o-chlorierten N.N-Dimethylanilinen genauere Informationen zu gewinnen, wurde in vereinfachter Weise die gaschromatographische Untersuchungsmethode verwendet, die H.J.S. WINKLER und H.WINKLER für Gleichgewichtsuntersuchungen zwischen Phenyllithium und Arylbromiden benutzten⁵⁵⁾: Dazu wurden dem zu untersuchenden Reaktionssystem (I) zu verschiedenen Zeiten standardisierte Proben entnommen und nach Reaktion mit überschüssigem Trimethylchlor-silan (Reaktionen IIa, IIb) charakterisiert. Die ent-

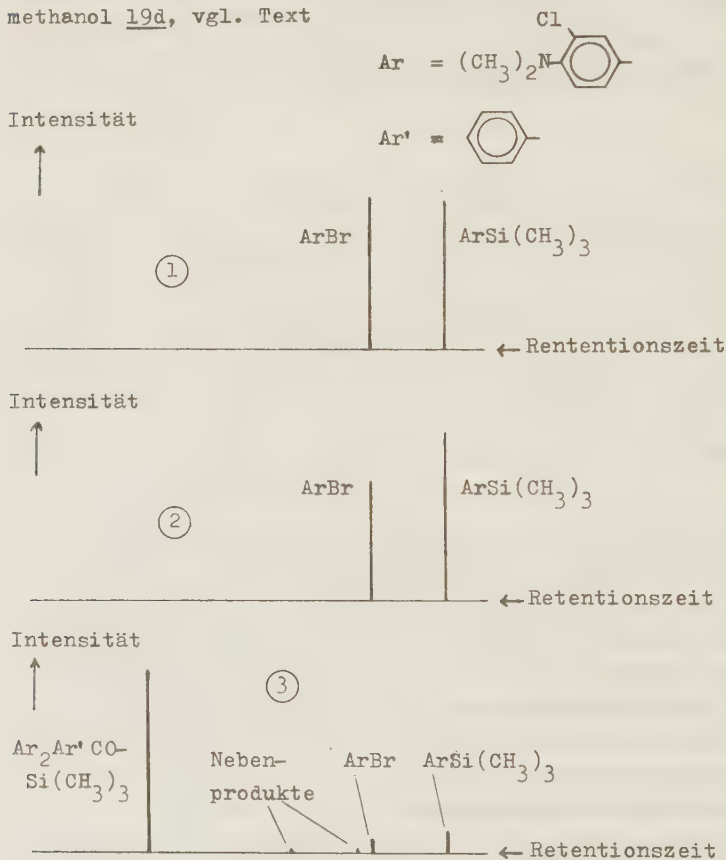
sprechenden Reaktionsgleichungen sind unten formuliert. Ergänzend wurde einer Probe des lithiumorganischen Reaktionsgemisches eine ätherische Lösung von p-Dimethylamino-benzoesäureäthylester (8a) zugesetzt und wie oben untersucht, was der Synthese des halbsymmetrischen Triphenylmethanols 19d entspricht (Reaktionen III u. IV). Die Ummetallierungsreaktion wurde bei -50°C durchgeführt.



Die unterstrichenen Verbindungen wurden den charakteristischen Peaks der auf Seite 47 schematisch dargestellten Gaschromatogramme zugeordnet; die Ausgangsverbindung wurde durch eine Blindprobe unter gleichen Versuchsbedingungen identifiziert. Die Signale der leicht flüchtigen n-Butyl-Verbindungen sind für eine Auswertung nicht geeignet, auch weil sie zu dicht an dem starken Lösungsmittelpeak gefunden werden: diese Signale sind in der angeführten Abbildung 2 nicht enthalten.

Die erhaltenen Ergebnisse - mit 4-Brom-2-chlor-N,N-dimethylanilin (2b) als Ausgangsverbindung - können wie folgt interpretiert werden: Der Bromaromat 2b (ArBr) setzt sich zunächst in schneller Reaktion (I) in mindestens 50-prozentiger Ausbeute zur Aryllithiumverbindung (ArLi) um. Die Gleichgewichtseinstellung braucht dagegen längere Zeit. Die metallorganische Reaktion (III) der

Abb. 2 : Schematische Darstellung der durch Abbruchreaktion mit Trimethylchlorsilan erhaltenen Gaschromatogramme von verschiedenen Proben des Reaktionsgemisches bei der metallorganischen Synthese von Triphenylmethanol 19d, vgl. Text



Probennr. ① : Abnahme nach 5 Minuten

Probennr. ② : Abnahme nach 30 Minuten

Probennr. ③ : Nach Zugabe von $\text{Ar}'\text{COOC}_2\text{H}_5$ (35 Min.)

Aryllithiumverbindung verläuft schnell und quantitativ unter Nachbildung der verbrauchten Aryllithiumverbindung aus der Ausgangsverbindung (ArBr) durch in der Reaktionsmischung vorhandenes n-Butyllithiumreagenz. Die Bildung von Nebenprodukten - z.B. Carbinole mit n-Butyl-Resten, Diphenylderivate - ist nur von untergeordneter Bedeutung. Der Grund für die Bildung der in früheren Syntheseversuchen gefundenen zahlreichen Nebenprodukte ist die zu hohe Reaktionstemperatur (Erwärmen auf Zimmertemperatur nach Zugabe des n-Butyllithiums zur "Vervollständigung der Ummetallierung") und die damit verbundene lange Reaktionsdauer. Als wichtige Schlußfolgerung für die Durchführung n-butyllithiumorganischer Synthesen der angestrebten m-chlorierten p-Dimethyl-amino-tritanole 17 und 19 ergibt sich, daß es möglich und wünschenswert ist, die erforderlichen Carbonylkomponenten sehr schnell nach Vollendung der Zugabe des Metallierungsreagenzes zuzutropfen. Ein Zugeben der Carbonylkomponenten fast unmittelbar nach der Herstellung der lithiumorganischen Reaktionsmischung wird auch von HARRER, KURRECK, REUSCH und GIERKE bei der Synthese von Galvinolen als Voraussetzung für das Gelingen der metallorganischen Synthese angeführt.⁵⁶⁾

3.2. Synthese der symmetrischen Tritanole

Durch Reaktion von p-Brom-N,N-dimethylanilin (2a) mit metallischem Lithium in Äther und anschließender Umsetzung der metallorganischen Verbindung mit überschüssigem Diäthylcarbonat ist eine lithiumorganische Synthese des Grundkörpers 19a (Kristallviolettcarbinol) problemlos möglich, während die Verwendung von n-Butyllithium als Metallierungsreagenz zu schwer abtrennbaren Nebenprodukten führen kann.⁵⁷⁾ Bei den entsprechenden Synthesen der symmetrischen Tritanole 19g (trichlorierte Verbindung) und 19j (hexachlorierte Ver-

bindung) ist die Verwendung einer zum Halogen-Metall-Austausch befähigten lithiumorganischen Verbindung unverzichtbar und steht in dem heute käuflich erhältlichen n-Butyllithium in Hexan zur Verfügung.

Im vorigen Abschnitt (Kap. 3.1.) wurde dargestellt, daß es sich bei dieser "Ummetallierung" zwischen den Bromaromaten 2b oder 2c und n-Butyllithium beim Einsatz von äquimolaren Mengen an Substrat und Reagenz um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, die bei tiefen Temperaturen (-50°C) unter Schonung von aromatisch gebundenen Chloratomen verläuft. Der Einsatz von überschüssigem Metallierungsreagenz hat selbstverständlich einen Angriff auf die metallorganisch reaktionsfähigen Chloratome zur Folge.

Bei Einhaltung der im experimentellen Teil (Kap. 5.2.6.3.) genau angegebenen Reaktionsführung der Ummetallierungsreaktion in stark verdünnter Lösung und unter inerten Bedingungen treten kaum Nebenreaktionen auf. Zur Erzielung hoher Ausbeuten bei der metallorganischen Reaktion zu Tritanolen ist es vorteilhaft, die Carbonylkomponente - Diäthylcarbonat - im Überschuß zu der Reaktionsmischung des Halogen-Metall-Austauschprozesses zuzugeben, da der Kohlensäureester im Zuge der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Wasserdampfdestillation unter schwach alkalischen Bedingungen - zur Entfernung des unumgesetzten Bromaromaten - verseift und mithin leicht abgetrennt werden kann.

Es empfiehlt sich, die aus den Bromaromaten 2b bzw. 2c hergestellten Aryllithium-Verbindungen bald nach Vollendung der Zugabe der aliphatischen lithiumorganischen Verbindung (ca. 5 Minuten) mit der gewählten Carbonylkomponenten zur Reaktion zu bringen; höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten führen zu Nebenreaktionen (Reaktion mit Substrat bzw. Reagenz).

Über die Nachteile von lithiumorganischen Synthesen mit den sehr reaktiven Jodaromaten als Ausgangsverbindungen bzw. von magnesiumorganischen Synthesen ausgehend von Bromaromaten wurde in Kapitel 3.1. berichtet.

3.3. Synthese der halbsymmetrischen Tritanole

Zur Synthese der halbsymmetrischen Tritanole sind dieselben Aryllithium-Verbindungen erforderlich wie bei der Synthese der symmetrischen Tritanole. Es stehen die in Kapitel 1.3. formulierten Reaktionswege zur Verfügung: Reaktion des Aryllithium-Reagenzes mit geeigneten Benzoesäureestern im Molverhältnis 2:1 bzw. mit gleichartig substituierten Benzophenonen im Molverhältnis 1:1.

Die erste Reaktionsführung wird bevorzugt, wenn die benötigten Benzoesäureester in ausreichender Menge und Reinheit vorhanden sind, da Ester - wie in Kapitel 3.2. beschrieben - bequem aus den Reaktionsmischungen abgetrennt werden können. Wegen präparativer Schwierigkeiten bei der Darstellung der m-chlorierten p-Dimethylamino-benzoesäureester 8b und 8c (vgl. Kap. 2.3.) wird in der Praxis der zweite Reaktionsweg gewählt, wenn das leicht zugängliche MICHLERSche Keton 16a bzw. sein tetrachloriertes Derivat 16f als Carbonylkomponenten eingesetzt werden können (Synthesen von 19b, 19c, 19f, 19i). Da eine vollständige Abtrennung aromatischer Ketone von den erzeugten Tritanolen aus den Reaktionsgemischen nicht gelingt, müssen im Falle der zweiten Reaktionsführung die erforderlichen Ketone unterdosiert zur metallorganischen Reaktionsmischung zugeben werden.

Die m-chlorierten p-Dimethylamino-Carbonylverbindungen sind in Diäthyläther schlecht löslich. Diese Carbonylkomponenten wurden in Tetrahydrofuran bzw. Benzol (vgl. 5.2.6.4.) gelöst und dem entsprechenden Aryllithium-

Reagenz zugetropft.

3.4. Synthese unsymmetrischer Tritanole

Voraussetzung für die Realisation metallorganischer Synthesen unsymmetrischer Tritanole ist das Vorhandensein von ungleichartig substituierten Benzophenonen. Bei der Reaktionsführung sind die bei der Beschreibung der Synthesen der symmetrischen und halbsymmetrischen Tritanole gegebenen Hinweise zu beachten.

Die Vertreter der Malachitgrün-Reihe 17b, 17c und 17e können mit Hilfe der z.T. zum ersten Mal dargestellten p-Dimethylamino-benzophenone 15a-c synthetisiert werden. Auf die Darstellung der einzigen unsymmetrischen Verbindung der Kristallviolett-Reihe 19e mußte verzichtet werden, weil keines der unsymmetrisch substituierten MICHLERSchen Ketone 16b, 16c oder 16e erhältlich war (vgl. Kap. 2.4.).

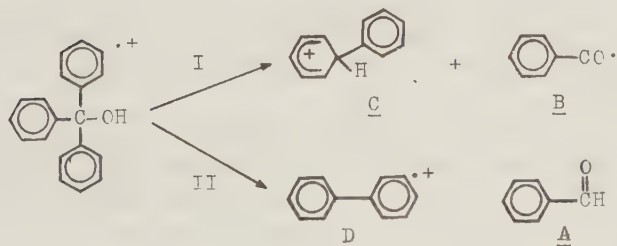
Der Versuch einer metallorganischen Mischsynthese - z.B. ausgehend von 1:1-Mischungen der Aryllithiumverbindungen aus den Bromaromaten 2a und 2c und dem 3-Chlor-4-dimethylamino-benzoesäureester (8b) - erschien wenig sinnvoll, da in dem Reaktionsgemisch mindestens drei verschiedene Tritanole der Kristallviolett-Reihe enthalten wären, deren Auftrennung bis zur Isolierung der analysenreinen Verbindung 19e nach den beim Aufarbeiten von einheitlicheren Reaktionsmischungen gemachten Erfahrungen (Auskristallisation, chromatographische Trennungen) kaum Aussichten auf Erfolg hätte.

4. Meßergebnisse und Diskussion

4.1. Die MS-Spektren

Massenspektrometrische Untersuchungen von Triphenylmethanolen werden in der Literatur bisher kaum diskutiert. Veröffentlichungen von Arbeitskreisen um MC.LAFFERTY⁵⁸⁻⁶⁰⁾ und BERLIN⁶¹⁾ bilden bisher die einzigen Informationen über den Zerfall dieser Verbindungsklasse im Massenspektrometer.

In den sehr ausführlichen Untersuchungen von 25 Tritylverbindungen verschiedener Substanzklassen konzentrieren BERLIN und LAFFERTY^{sich} vorrangig auf Umlagerungsreaktionen des Tritylkations, das allerdings vom Triphenylmethanol - dem einzigen untersuchten Methanolderivat in dieser Arbeit - nur in sehr bescheidenem Maße gebildet wird. MC.LAFFERTY, VAN LEAR, KORNFELD untersuchten zusätzlich einige p-substituierte Triphenylmethanole $C_6H_5(C_6H_4Y)(C_6H_4Y')$ COH und berichten über folgende interessante Umlagerungsreaktionen:



Die Diskussion dieser Umlagerungsreaktionen beschränkt sich auf die Feststellungen: 1. Elektronenziehende Substituenten - die Trifluormethyl-Gruppe - fördern generell beide Umlagerungsreaktionen, weil die Bindung zwischen substituiertem Arylrest und dem zentralen Kohlenstoffatom geschwächt wird. 2. Ladungsträger wird dabei bevorzugt ein Fragment, das einen elektronenschiebenden Substituenten - die Dimethylamino-Gruppe - enthält, weil es die Ladung besser stabilisieren kann.

den angegebenen Werten kann entnommen werden, daß die Abspaltung eines Arylrestes vom Moleküllonenradikal eine weitere konkurrierende Hauptzerfallsreaktion ist. Auf eine detaillierte Diskussion des Zerfalls der Triphenylmethanole im Massenspektrometer wurde verzichtet, die aufgenommenen Massenspektren wurden nur in tabellarischen Zusammenstellungen dokumentiert.

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten homologen Reihen von Triphenylmethanolen bieten in guter Weise die Möglichkeit, die bisher bekannten Interpretationen der Massenspektren dieser Substanzklasse zu überprüfen und zu ergänzen. Über Übersichtlichkeit wegen sollen zunächst nur die Spektren der symmetrischen Triphenylmethanole ausgewertet werden (Tabelle MS 1).

Die Intensitätsangabe für die beobachteten Fragmente ist vernünftigerweise auf den Molpeak bezogen, der gleich 1.00 gesetzt ist (relative Intensitäten).

Es ergeben sich die im folgenden zusammengestellten Aussagen:

1. Das Triphenylmethanol 19a (Kristallviolett-Carbinolbase) spaltet bevorzugt eine Hydroxyl-Gruppe ab unter Ausbildung des gut resonanzstabilisierten Farbkations 20a: $[M - OH]^+$.
2. Ist die elektronenschiebende Wirkung der p-ständigen Dimethylamino-Gruppe durch benachbarte Chlorsubstituenten sterisch behindert, wird die Abspaltung eines ganzen Arylrestes (AR) zur Hauptzerfallsreaktion bzw. die von MC. LAFFERTY beobachtete Umlagerungsreaktion I; d.h. die Bindung zwischen den Arylresten und dem zentralen Kohlenstoffatom wird in gleicher Weise geschwächt wie durch eine p-ständige Trifluormethylgruppe. Bei der Umlagerungsreaktion I tritt das Benzoylfragment (B) bevorzugt als (positiver) Ladungsträger auf gegenüber dem Hydrodiphenylfragment (C).
3. Im Vergleich zur Umlagerung I ist die Umlagerung II - wenn sie überhaupt auftritt - nur von untergeordneter Bedeutung. Die Massenpeaks A (Aldehyd) und D (Diphenyl) werden von ^{13}C -Isotopenpeaks von B bzw. C überlagert.

Tabelle MS 1 : Intensitätenverteilung typischer
Fragmente bei symmetrischen Triphenylmethanolen;
Holpeak (M^{+}) = 1.00

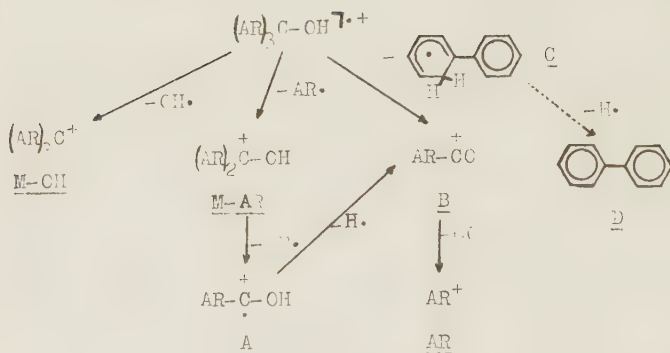
Fragment ¹⁺	Triphenyl- methanol x)		<u>19 e</u>	<u>12 e</u>	<u>10 e</u>
	(1)	(2)			
M - CH	0.03	0.35	1.66	0.80	0.21
M - AR	2.83	1.96	0.97	1.42	1.20
<u>A</u>	0.25	0.14	0.10	0.14	0.19
<u>B</u>	3.04	1.49	0.91	1.40	1.72
<u>C</u>	0.59	0.41	0.17	0.06	<0.02
<u>D</u>	0.71	0.45	0.03	0.03	0.03
<u>AR</u>	1.93	1.12	0.09	0.13	0.31
M - CH ₂	--	--	0.12	0.07	0.16
M - Cl	--	--	--	0.05	0.06

x) (1) Messung von MC.LAFFERTY et. al.⁵⁹⁾ bei 160°C
(Ionenquellentemperatur)/75 eV; (2) eigene Messung
bei 120°C/70 eV.

4. Abspaltungen von Methylgruppen bzw. Chloratomen vom
Molekülionenradikal können vernachlässigt werden.

5. Das Auftreten von Fragmenten AR (Arylring) kann
durch Kohlendioxidabspaltung aus den entsprechenden
Benzoylkationen (B) erklärt werden: Die Intensität von
AR ist stets kleiner als die Intensität von B; nimmt
B zu, so nimmt auch AR zu.

Das Zerfallschema der symmetrischen Triphenylmethanole
kann wie folgt zusammengefaßt werden:



In diesem vereinfachten Schema ist die MC.LAFFERTY-Umlagerung II nicht berücksichtigt. Es wird dargestellt, daß die Massenpeaks A und D - wenn sie schon keine ^{13}C -Satellitenpeaks von B und C sind - auch auf anderen Wegen entstehen können. Der gestrichelte Pfeil von C nach D soll darauf hinweisen, daß Voraussetzung zur Beobachtung dieses Zerfalls die von MC.LAFFERTY et al. gewählte Formulierung als Kation für C aus der Umlagerung I (!) nötig ist.

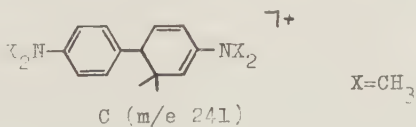
Die Massenspektren der halbsymmetrischen Triphenylmethanole sind komplizierter, denn es muß zwischen verschiedenen Arylresten (^0AR , ^1AR , ^2AR) unterschieden werden. In den folgenden Tabellen (KS 2 bis KS 5) werden Arylreste mit der größeren Masse mit dem höheren Index versehen (^2AR ist schwerster Arylrest). In gleicher Weise werden die Fragmente A bzw. B gekennzeichnet. Das Zeichen $\emptyset$ steht für den Phenylrest C_6H_5 (leichtester Arylrest).

Die Umlagerungsfragmente C und D wurden nicht mehr in die Tabellen aufgenommen: Sie werden in den meisten Fällen praktisch nicht mehr beobachtet bzw. mit sehr kleiner Intensität (vgl. Tab. KS 1); nur die Anfangsglieder der halbsymmetrischen Triphenylmethanole 10b,

Tabelle MS 2 : Intensitätenverteilung ausgewählter Fragmente bei halbsymmetrischen Triphenylmethanolen der Reihe 19; Molpeak (M^{+}) = 1.00

Fragment ⁷⁺	<u>19 b</u>	<u>19 c</u>	<u>19 d</u>	<u>19 f</u>	<u>19 h</u>	<u>19 i</u>
M - OH	1.03	0.79	0.90	0.47	0.46	0.38
M - ¹ AR	0.44•	0.15•	0.10	<0.02	0.37•	0.15
M - ² AR	1.42	1.97	4.09•	2.02•	1.34	1.95•
² <u>A</u>	0.16	<0.03	0.22•	0.18•	0.04	<0.02•
¹ <u>A</u>	0.33•	0.13•	0.37	0.04	0.19•	0.33
² <u>B</u>	0.45	0.19	2.07•	0.26•	0.37	0.80•
¹ <u>B</u>	2.39•	1.25•	2.81	0.35	1.66•	0.97
² AR	0.08	<0.03	0.19•	0.03•	0.05	0.27•
¹ AR	0.38•	0.19•	0.38	0.04	0.23•	0.19

19c und 17e (Malachitgrün-Carbinolbase) bilden in mit Verbindung 19a vergleichbarer Häufigkeit das Fragment C (m/e 241), das durch zwei p-ständige Dimethylemino-Gruppen stabilisiert wird.



In den Tabellen MS 2 und MS 3 wird in eindrucksvoller Weise der gravierende Einfluß der zu den Dimethylemino-Gruppen o-ständigen Chlorsubstituenten auf die Stabilität der entsprechenden Molekülgerüste demonstriert.

Tabelle 13 3 : Intensitätsverteilung ausgewählter Fragmente bei halbsymmetrischen Triphenylmethanolen der Reihe 17; Molpeak ($\text{M}^{+\cdot}$) = 1.00

Fragment $^{1+}$	<u>17 a</u> ^{x)}		<u>17 d</u>	<u>17 f</u>
C_6H_5^+	1.05	1.21	0.63	0.13
C_6H_4^+	1.46	1.16	0.31	0.48
C_6H_3^+	0.26 •	0.20 •	1.20 •	0.71 •
C_6H_2^+	0.11 •	0.34 •	0.17 •	0.00 •
C_6H^+	0.05	0.12	0.16	0.10
C_5H_5^+	0.31 •	1.96 •	0.06	0.04 •
C_5H_4^+	0.50	0.94	1.15	1.24
C_4H_4^+	0.15 •	0.26 •	0.13 •	0.10 •
C_4H_3^+	0.33	0.27	0.66	0.20

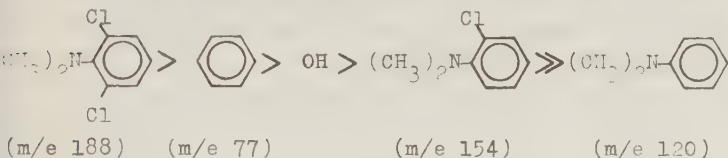
x) (1) Messung von MC.LAFFERTY et al.⁵⁹⁾ bei 180°C mit 70 eV; (2) eigene Messung bei 100°C/70 eV.

Die wesentlichen Aussagen aus den Massenspektren der symmetrischen Triphenylmethanole der Reihe 13 werden bestätigt: Die Abspaltung einer Hydroxylgruppe nimmt mit zunehmender Chlorsubstitution der Grundgerüste 12 (Tab. 13 2) bzw. 17 (Tab. 13 3) ab; im Gegensatz dazu nimmt die Abspaltung eines Arylrestes bzw. die Bildung von Benzoylkationen (B) zu.

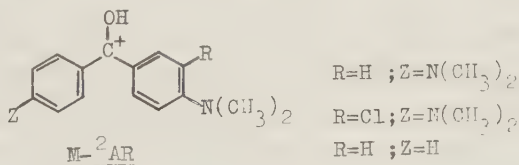
Die Auswertung dieser Befunde läßt zusätzlich einige subtilere Beobachtungen zu, die durch das Vorhandensein zweier verschiedener Sorten von Arylringen im Molekülgerüst (im Verhältnis 2:1) für alle Fälle jeweils zwei Alternativen bestehen. (Die mit einem Punkt gekennzeichneten Zahlen müssen durch 2 dividiert werden.)

Wertvolle Ergänzungen liefern schließlich die Spektren der unsymmetrischen Triphenylmethanole (Tab. MS 4).

Für die Wahrscheinlichkeit der Sprengung einer Bindung am zentralen Kohlenstoffatom kann folgende Reihe aus den Massenspektren der symmetrischen Verbindungen (Tab. MS 1) extrapoliert werden:



Bei den halbsymmetrischen Triphenylmethanolen (Tab. MS 2 und 3) treten einige Abweichungen von dieser Reihenfolge auf. Bei der Verbindung 19b ist die Abspaltung des Arylringes ²AR (m/e 154) fast gleich wahrscheinlich wie die Abspaltung einer Hydroxyl-Gruppe, bei der Verbindung 19d sogar ungewöhnlich häufig. Diese Beobachtung kann erklärt werden durch die Bildung der wahrscheinlich planeren und durch zwei *o*-Dimethylemino-Gruppen stabilisierte Diphenylmethanol-kationen M-²AR (m/e 406; m/e 440), die gegenüber den propellerartig verdrehten Triphenylkationen M-OH energetisch bevorzugt sind.



Diese Interpretation wird gestützt durch das relativ häufige Auftreten des analogen Diphenylmethanol-kations M-²AR (m/e 363) bei dem unsymmetrischen Triphenylmethanol 17b (Tab. MS 4).

Die Einordnung der Phenyl-Gruppe ϕ (m/e 77) in die oben angegebene Reaktivitätsreihe ist nicht gut möglich. Bei der Verbindung 17e (Malachitgrün-Carbinolbase) wird der Phenylrest - bei einer Verdampfungstem-

Tabelle MS 4 : Intensitätsverteilung ausgewählter
Fragmente bei unsymmetrischen Triphenylmethanolen
der Reihe 17; Molpeak (m^+) = 1.00

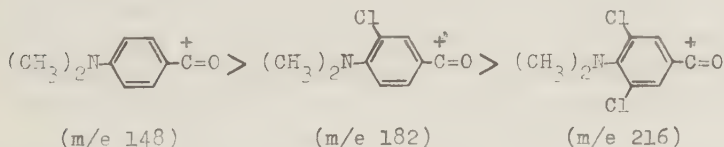
Fragment	<u>17 b</u>	<u>17 c</u>	<u>17 e</u> ^{x)}
M - OH	0.50	0.63	0.41
M - Ø	0.93	0.71	0.71
- ¹ AR	0.05	0.05	0.25
M - ¹ AR	0.48	1.34	0.41
² A	0.03	0.15	0.22
¹ A	0.09	0.10	0.25
² A	0.04	0.12	0.38
² B	0.21	0.23	0.53
¹ B	0.16	0.71	(0.71)
² B	0.37	1.47	(2.02)
AR	0.03	0.19	<0.02
¹ AR	0.06	0.20	(1.67)
Ø	0.28	0.72	(1.63)

x) 17 e war durch 16 b verunreinigt. Die eingeklammerten Werte sind durch den Zerfall des Benzophenons 16 b verfälscht.

temperatur von 100 °C - schwerer abgespalten als die Hydroxyl-Gruppe, bei der Verbindung 17d dagegen erheblich leichter; bei der Verbindung 17f wird die Abspaltung der Phenyl-Gruppe sogar häufiger registriert als der Verlust des 4-Dimethylamino-3,5-dichlorphenylrestes AR (m/e 188). Daß diese Variabilität des Phenylrestes gegenüber den anderen Abgangsgruppen kein Zufall ist, beweisen die Massenspektren der unsymmetrischen Triphenylmethanole (Tab. MS 4): Die

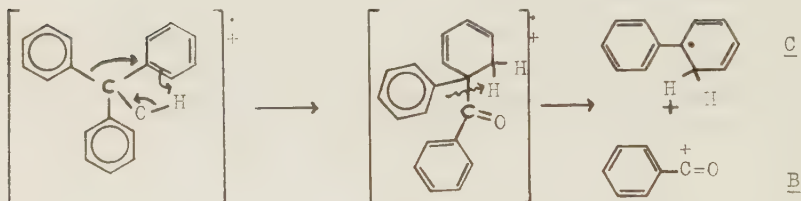
Phenyl-Gruppe ϕ (m/e 77) wird bei der Verbindung 17c schwerer, bei der Verbindung 17e leichter abgespalten als der Arylrest 2AR (m/e 188). Offensichtlich sinkt die Elektronendichte am zentralen Kohlenstoffatom des Triphenylmethanolsystems mit der Zahl der m-Chlor-substituenten spürbar, was sich besonders empfindlich auf die Bindungsenergie der Phenyl- C_α -Bindung auswirkt. Diese Annahme wird durch eine entsprechende Tieffeldverschiebung der Phenylprotonen in den NMR-Spektren der Triphenylmethanole der Reihe 17 (Tab. NMR 2) gestützt.

Wenn die relative Häufigkeit eines Ions in der Massenspektroskopie nur durch seine Stabilität bestimmt wird, sollte die Umlagerung der Moleküllonenradikale $M^{\bullet+}$ zu den Benzoylkationen B besonders zu solchen Fragmenten führen, die durch elektronenliefernde Substituenten stabilisiert werden können. In den Massenspektren der Triphenylmethanole der Reihe 19 (Tab. MS 2) ist diese Regel vollauf bestätigt: Die Intensität für das Benzoylkation 1B ist stets größer als die für 2B , d.h.



In den Massenspektren der Triphenylmethanole der Reihe 17 (Tab. MS 3 und 4) wird dagegen überraschend oft das Benzoylkation ϕB (m/e 105) als stärkster Peak unter den Umlagerungsfragmenten gefunden: Während beim Grundkörper 17a das Benzoylfragment ϕB noch ähnlich häufig auftritt wie das Benzoylfragment B (m/e 148), wird es bei den Verbindungen 17b und 17c bereits eindeutig mit der höchsten relativen Intensität gefunden; bei den Verbindungen 17c und 17e bildet es sogar den Basispeak des gesamten Massenspektrums.

Für die Umlagerung kann folgender Mechanismus angenommen werden: (Zur Vereinfachung der Formelbilder wurden alle Substituenten weggelassen.)



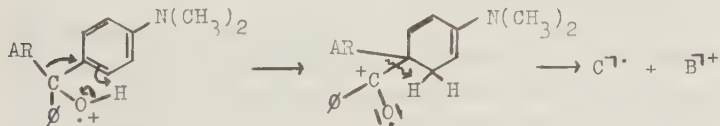
Im ersten Schritt geschieht eine für MC.LAFFERTY-Umlagerungen charakteristische Verschiebung von drei Elektronenpaaren in einem cyclischen Prozeß. Hierbei wird das zu einer Ringdoppelbindung β -ständige alkoholische Wasserstoffatom auf diesen Ring übertragen, während gleichzeitig ein (nicht ionisierter) Arylring von zentralen Kohlenstoffatom unter Mitnahme des bindenden Elektronenpaares zum C-1-Atom der angegriffenen Ringes wandert.

Die Übertragung eines in γ -Stellung zu einer Doppelbindung befindlichen Wasserstoffatoms auf diese Doppelbindung bei gleichzeitiger Spaltung des Moleküls bildet die klassische MC.LAFFERTY-Umlagerung. Sie verläuft über einen sechsgliedrigen Übergangszustand. Die hier postulierte Umlagerung ist an besondere strukturelle Voraussetzungen geknüpft, die im Triphenylmethanolgerüst vorliegt. Sie erfordert einen - energetisch durchaus erlaubten - fünfgliedrigen Übergangszustand. Über Umlagerungen, in die zum zentralen Kohlenstoffatom o-ständige Wasserstoffatome verwickelt sind, haben auch schon SHWIFF, DUFFIELD und DJERASSI⁶²⁾ im Zuge ihrer massenspektrometrischen Untersuchungen von Triphenylmethylläthern berichtet.

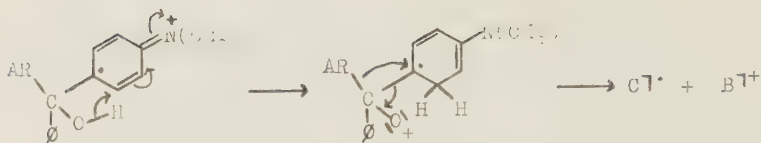
Im zweiten Schritt werden durch C_1-C_{α} -Spaltung die Umlagerungsfragmente C und B gebildet, wobei das Benzoylfragment (B) deutlich bevorzugt als Ladungsträger auftritt. Nach dieser Formulierung muß die Ionisierung des Moleküls an einem Teil des Moleküls erfolgen, der nach Umlagerung und Spaltung im Benzoylkation (B) enthalten ist.

Es ergibt sich die Frage, ob diese Forderung - ionisierter Teil des Grundmoleküls ist Bestandteil vom späteren Benzoylkation - durch detaillierte Formulierung des vorgeschlagenen Umlagerungsmechanismus unter Berücksichtigung der wahrscheinlichsten Formulierungen für die Struktur des Molekülionenradikals bestätigt wird. Die in dieser Arbeit untersuchten basischen Triphenylmethanole sollten am leichtesten durch Entfernung eines Elektrons von einem ungebundenen Elektronenpaar an einem Heteroatom (O, N, Cl) ionisiert werden. Die Bildung des Molekülionenradikals durch Heraus schlagen eines Elektrons aus dem π -Elektronensystem eines Arylringes ist ebenfalls möglich.

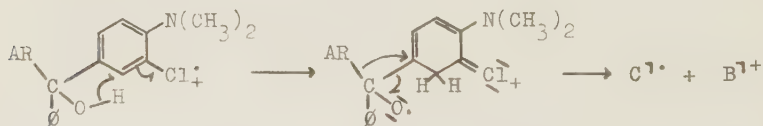
Es kann gezeigt werden, daß für am Sauerstoffatom bzw. an einem Stickstoffatom ionisierte Moleküle die oben aufgestellte Forderung für den angegebenen Umlagerungsweg erfüllt ist.



Wenn ein Stickstoffatom Ladungsträger im Molekülionenradikal ist, kann auch ein Umlagerungsmechanismus erwartet werden, in dem die Elektronenverschiebung in umgekehrter Richtung erfolgt, d.h. das Elektronenpaar der O-H-Bindung wird auf den ionisierten (verarmten) Ring übertragen.



Ist ein Chloratom Träger der positiven Ladung - was mit zunehmender Chlorsubstitution der untersuchten Moleküle immer wahrscheinlicher wird - sollte die Umlagerung durch Verschiebung des alkoholischen Wasserstoffatoms in die o-Position des ionisierten Ringes eingeleitet werden: Diese Position erleidet durch den -M-Effekt des positivierten Chloratoms eine besonders große Elektronenverarmung.



Dieser letzte Reaktionsweg beinhaltet, daß das Elektronendefizit am ionisierten Chloratom durch die diskutierte Umlagerung ausgeglichen wird. Die Ladung wird dabei letztlich auf das herausgespaltene Benzoylfragment (B)⁺ übertragen, das - wie die Massenspektren ausweisen - bevorzugt den Ring mit den wenigsten Heteroatomen enthält.

Dem scheint das treibende Prinzip dieser besonderen Variante der MC.LAFFERTY-Umlagerung erkannt zu sein: Ausgleich des durch den Elektronenbeschuf erzeugten Ladungsdefizits an den - gegenüber Kohlenstoffatomen elektronegativeren - Heteroatomen. Daneben spielt natürlich der Abbau der Häufung voluminöser Substituenten am C_α-Atom eine Rolle. Der zum besseren Verständnis in zwei Schritte aufgeteilte Mechanismus wird wahrscheinlich als synchroner Prozeß ablaufen.

Das bevorzugte Auftreten des Benzoylkations B⁺ (m/e 105) in den Massenspektren der Triphenylmethanole der Malachitgrün-Reihe (17) kann erklärt werden durch die (ver-

nünftige) Annahme, daß der unsubstituierte Phenylring ϕ weniger leicht ionisiert wird als die Heteroatome der Substituenten der (anderen) Arylringe AR. Die Tendenz höherchlorierter Triphenylmethanolionenradikale, Umlagerungen verstärkt zu erleiden gegenüber direkten Fragmentierungen, ist nicht verwunderlich, da aromatisch gebundene Chlortome⁶³⁾ kaum direkt abgespalten werden.

Die von MC.LAFFERTY et al.⁵⁸⁾ vorgeschlagene Umlagerung II (vgl. S.52) findet nicht statt. Der für diese Umlagerung charakteristische Hauptpeak A (Benzoyl-aldehydkation) erreicht in fast allen Massenspektren nur ca. 10% der Intensität der entsprechenden Benzoylkationen (B) und entspricht damit ziemlich genau dem natürlichen $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnis ($N \times 1.1\%$, N = Zahl der Kohlenstoffatome⁶⁴⁾) in einem Fragment mit sieben bzw. neun Kohlenstoffatomen.

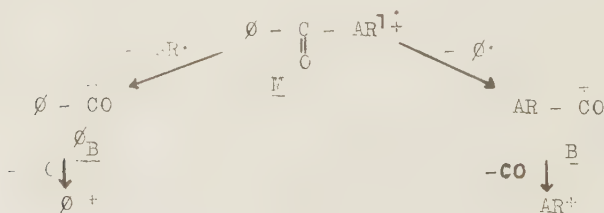
Molekülpeaks chlorierter Verbindungen werden stets von charakteristischen Isotopenpeaks von hoher Intensität begleitet. Aus dem Isotopenmuster der Molekülpeaks kann direkt auf die Zahl der Chlortome geschlossen werden. Zur Erleichterung der Auswertung solcher Isotopenpeaks wurden u.a. von BIEMANN⁶⁵⁾ die charakteristischen Isotopenmuster von Halogenverbindungen bis zu einem Gehalt von sechs Halogenatomen (Cl, Br und Kombinationen) veröffentlicht. Die Lage und Intensität der Isotopenpeaks ergibt für alle in dieser Arbeit untersuchten Triphenylmethanole vollkommene Übereinstimmung mit dem auf Grund der natürlichen $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Verhältnis erwarteten Isotopenmuster. Das gilt sowohl für den Bereich der Molekülionenradikale wie auch für jedes registrierte chlorhaltige Fragment.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß - wegen der Reaktionsträgheit aromatisch gebundener Chlortome - durch Analyse des massenspektrometrischen Abbaus sofort zwischen strukturisomeren Triphenyl-

methanolen (19c und 19d; 19f und 19h; 17e und 17f) unterschieden werden kann: Strukturisomere Verbindungen liefern ein identisches Isotopenmuster für den Molekülpeak, die abgespaltenen - durch Chlor indizierten - Fragmentationen besitzen jedoch voneinander verschiedene Massenzahlen.

Den Einfluß benachbarter Chloratome auf die mesomere Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom einer Dimethylamino-Gruppe und dem π -Elektronensystem eines Phenylringes - möglichst quantitativ - zu erfassen, ist ein Anliegen der vorliegenden Arbeit. Daß eine durch voluminöse o-Substituenten ausgelöste sterische Behinderung der Mesomerie durch massenspektrometrische Untersuchungen geeigneter Moleküle quantitativ erfaßt werden kann, hat zuerst BURSEY⁶³⁾ gezeigt. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen 4-Dimethylamino-benzophenone 15a-c sind für diese Untersuchungen besonders geeignet (Tabelle MS 5).

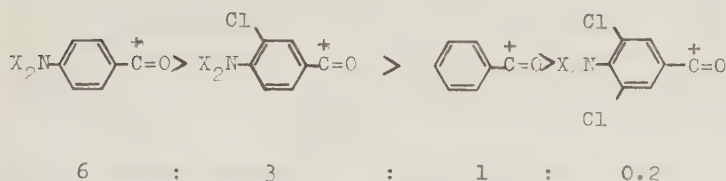
Das Zerfallschema dieser Verbindungen ist sehr übersichtlich:



Aus dem Verhältnis zwischen der Intensität des Benzoylkations B^+ - das die behinderte bzw. unbehinderte Dimethylamino-Gruppe trägt - und der Intensität des Benzoylkations O_B^+ kann direkt auf die Geschwindigkeit der Ionen zueinander geschlossen werden. Aus Tabelle MS 5 ergibt sich folgende Reihe ($\text{X}=\text{CH}_3$):

Tabelle 15_5 : Intensitätenverteilung ausgewählter
Fragmente bei den 4-Dimethylamino-benzophenonen 15 a-c;
Molpeak (M^{++}) = 1.00

Fragment	<u>15 a</u>	<u>15 b</u>	<u>15 c</u>
m	1.56	0.70	0.13
δ_B	0.25	0.22	0.59
AR	0.06	0.03	0.03
δ	0.31	0.40	0.51



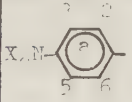
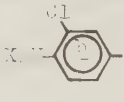
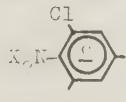
Die angegebenen (gerundeten) Verhältniszahlen sind ein Maß für den resultierenden elektronischen Effekt, den die Substituenten auf den Phenylring ausüben. Es wird deutlich, daß bereits ein o-Chlorsubstituent einen deutlichen Effekt hat: Der Quotient B/δ_B sinkt auf den halben Wert, gleichbedeutend mit einer erheblichen Behinderung der Mesomerie zwischen Dimethylamino-Gruppe und Ring. Das dramatische Absinken des Quotienten B/δ_B auf 0.2 bei zwei o-Chlorsubstituenten beweist, daß der Mesomerieeffekt zwischen Dimethylamino-Gruppe und dem Ring vollkommen blockiert ist; das Ergebnis legt nahe, daß nunmehr nur noch elektronenziehende Effekte wirksam sind (-I-Effekte der Chlortome). Dieses Ergebnis hat für die Diskussion der VIS-Spektren der Triphenylmethylkationen 18 und 20 in Abschnitt 4.4. eine große Bedeutung.

1.2. NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektroskopie (Kernmagnetische Resonanzspektroskopie der Protonen) erlaubt konkrete Aussagen über Zahl und Anordnung von Wasserstoffatomen in einem Molekül. Damit wird insbesondere die Struktursicherung von chemischen Verbindungen erleichtert. Da die Lage des Resonanzsignals eines Protons im NMR-Spektrum in erster Näherung durch die Elektronendichte bestimmt wird, sind aus vergleichenden Untersuchungen strukturell verwandter Moleküle Aussagen über den Bindungszustand einzelner Protonen, d.h. über ihre chemische Umgebung zu erwarten. In den Reihen der m-chlorierten basischen Triphenylmethanole (17 und 19) beanspruchen die Protonensignale der aromatischen Kerne das größte Interesse.

ZANGLER⁶⁶⁾ hat 1972 Regeln zusammengefaßt, die es bei vielen aromatischen Verbindungen in einfacher Weise gestatten, aus Aufspaltungsmuster, Integrationshöhen und chemischen Verschiebungen die Stellung der einzelnen Protonen an einem Benzolkern (Substitutionstyp) zu ermitteln. Die NMR-Spektren der in dieser Arbeit beschriebenen Triphenylmethanole können nach diesen Regeln weitgehend als Spektren 1. Ordnung ausgewertet werden. Die Spektren der verschiedenen Substitutionstypen zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen. Es gelingt auch bei den halb- und unsymmetrischen Verbindungen, die Protonensignale der verschiedenen möglichen Substitutionstypen trotz Überlagerungen bei einigen Signalen recht gut auseinanderzuhalten. Die Tabellen NMR 1 und NMR 2 enthalten die chemischen Verschiebungen der Protonensignale der aromatischen Kerne der Triphenylmethanole der Reihen 19 und 17, aufgeteilt nach den möglichen Substitutionstypen (a, b, c, d); in Tabelle NMR 1 sind die Werte für die p-Brom-N,N-dimethylaniline 2a-c unten angefügt. Angaben, die nur zur Struktursicherung benutzt wurden (Multiplizität der Signalaufspaltung,

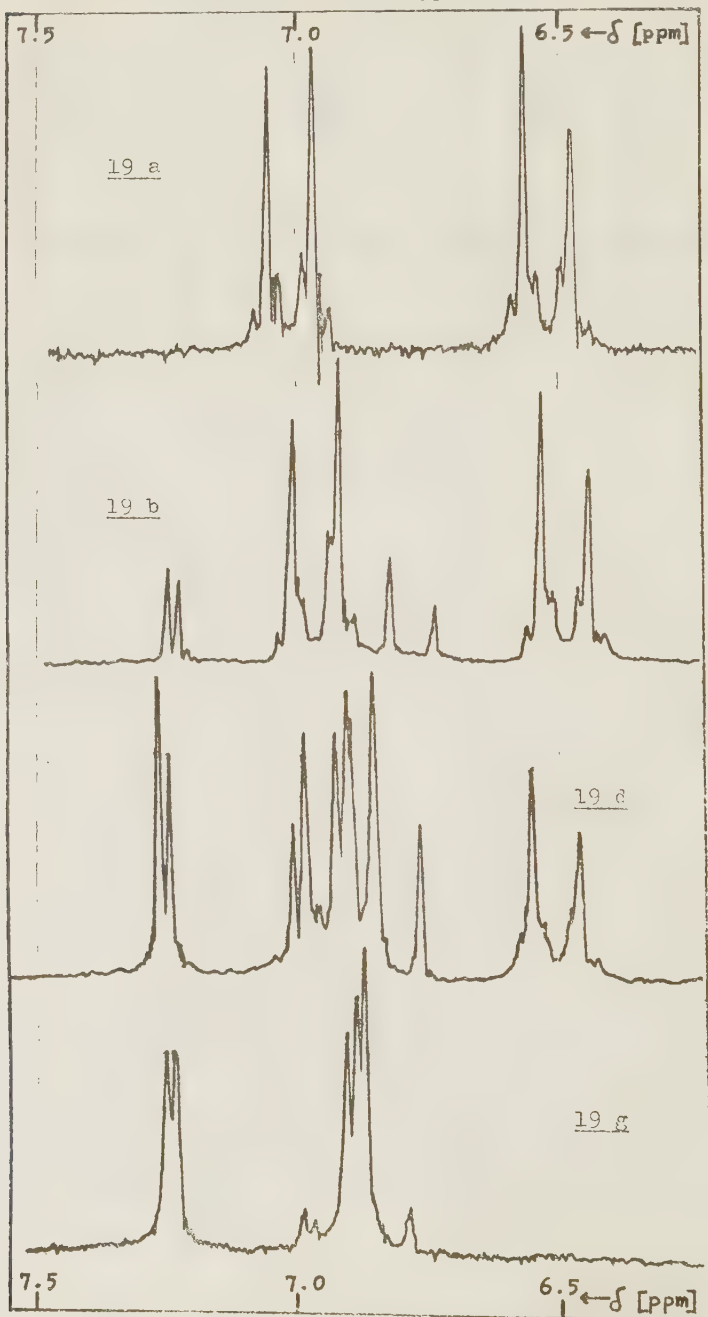
Tabelle NMR 1 : Protonensignale der aromatischen Ferne-
 lialtrien-substituierten 3,4-Di-10 in $CDCl_3$; 10: 1
 innerer Standard: $\delta = 0.00$ ppm; $X_2N = (CH_2)_n$

Verbindung			
	$\begin{cases} 2-H \\ 6-H \end{cases}$ $\begin{cases} 3-H \\ 5-H \end{cases}$	2-H 5-H 6-H	2-H + 6-H
19 a	6.99 6.50		
19 b	6.96 6.48	7.23 7.05-6.90 6.77	
19 c	6.93 6.51		7.15
19 d	6.95 6.49	7.24 7.00-6.85 6.80	
19 e	6.92 6.55		7.17
19 f		7.23 7.00-6.75	
19 g		7.24 7.00-6.80	7.14
19 i		7.23 7.00-6.80	7.13
19 j			7.14
2e-c	7.22 6.49	7.49 7.28 6.86	7.44

Kopplungskonstanten), sind nicht in den Tabellen enthalten; sie sind im experimentellen Teil in Kapitel 5.2.6. aufgeführt. An dieser Stelle soll der Substituenteneinfluß auf die chemische Verschiebung der Protonensignale diskutiert werden.

In Tabelle NMR 1 erweisen sich die chemischen Verschiebungen der Signale für die aromatischen Protonen der Substitutionstypen a (1,4-disubstituiert) und c (1,3,4,5-tetrasubstituiert) als relativ lagekonstant. Beim Substitutionstyp b (1,3,4-trisubstituiert) wird eine kontinuierliche Verschiebung des 5-H-Protonensignals mit der Zahl der Chlorsubstituenten registriert. Zur Veranschaulichung dieser Beobachtung sind in Abbildung NMR 1 Ausschnitte aus den NMR-Spektren der Verbindungen 19a, 19b, 19c, 19g dargestellt. Diese Verbindungen bilden eine homologe Reihe mit fortschreitender Substitution von 3-H-Atomen durch Chloratome.

Abb. NMR 1 : Protonensignale der aromatischen Kerne bei Triphenylmethanolen der Reihe 12 in CDCl_3 ; TMS als innerer Standard: $\delta = 0.00$ ppm.



Der Grundkörper 19a besitzt kein Chlorsubstituent und zeigt das typische Aufspaltungsmuster für p-disubstituierte Benzolkkerne: zwei Dubletts mit "inneren Linien" ⁶⁷⁾ (AA'XX'-System). Die Verbindung 19b besitzt drei Chlorsubstituenten gleichmäßig auf die drei Phenylringe verteilt. Das NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich das erwartete "schmale Dublett" (m-Kopplung) ⁶⁶⁾ für das isolierte 2-H-Proton; die Signale der 5-H- und 6-H-Kerne bilden ein Multipllett, da der Unterschied ihrer chemischen Verschiebungen in der Größenordnung der o-Kopplungskonstanten liegt (ABX-System). Die Abbildung NMR 1 zeigt recht deutlich, daß das Zusammenwachsen der 5-H- und 6-H-Signale beim Übergang von Verbindung 19b nach 19c besonders auf die Tieffeldverschiebung des 5-H-Signals ("breites Dublett" in 19b und 19d) zurückzuführen ist. Die Aufspaltungsmuster der Verbindungen 19b bzw. 19d können als Überlagerungen der Substitutionstypen a (1,4-disubstituiert) und b (1,3,4-trisubstituiert) im Verhältnis 2:1 bzw. 1:2 identifiziert werden.

Zum leichteren Erkennen dieser Aussagen sind in Abbildung NMR 2 die aromatischen Protonensignale von Verbindung 2b wiedergegeben, die ein typisches AMX-Spektrum ergibt. (Um das Vergleichen der einzelnen Protonensignale zu erleichtern, wurde die Bezifferung des Triphenylmethanol-Systems auf das N,N-Dimethylanilin-

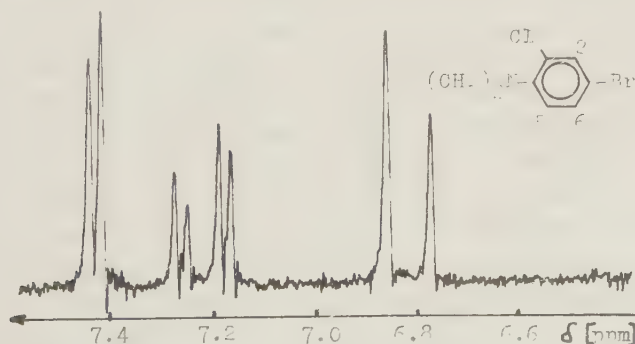


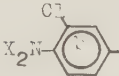
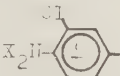
Abb. NMR 2 : Aromatische Protonensignale von 4-Brom-N,N-Dimethylanilin (2c) in CCl_4 ; TMS als Standard

(System übertrager.) Das isolierte Proton zwischen den Halogenatomen liefert ein "schmales Dublett" (m-Kopplung) bei 7.49 ppm. Das der Dimethylamino-Gruppe benachbarte Proton wird als "breites Dublett" (o-Kopplung) bei 6.86 ppm registriert. Das letzte Proton erscheint bei 7.23 ppm als charakteristisches Doppel-dublett (o-Kopplung und m-Kopplung). Dieses Doppel-dublett (6-H-Proton) ist in den NMR-Spektren der Verbindungen 19b und 19c (Abbildung NMR 1) von dem Dublett der 2-H/6-H-Protonen der 1.4-disubstituierten Benzolringe verdeckt. In der Tabelle NMR 1 wird für die Signallage dieses Protons ein Bereich angegeben. Ebenso kann für asymmetrische Multiplette - z.B. das Multi-plett der 5-H/6-H-Protonen in Verbindung 19g - in den Tabellen NMR 1 und NMR 2 nur ein Bereich als Signallage angegeben werden.

Die Auswertung der Abbildung NMR 1 in Verbindung mit der Tabelle NMR 1 zeigt, wie der Strukturbeweis für die Substitution an den untersuchten Triphenylmethanolen erbracht werden kann. Darüber hinaus ist der Beweis erbracht, daß die Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonensignale von den halb- (und un-)symmetrischen Verbindungen nicht durch Mischen von verschiedenen symmetrischen Verbindungen im geeigneten Verhältnis simuliert werden können. Eine Veränderung an irgend-einer Stelle im Molekül betrifft immer das ganze Tri-phenylmethanol-System, obwohl das zentrale Kohlenstoff-atom verknüpft ist. Die Substitution an einem Ring bewirkt Änderungen der chemischen Verschiebungen der Protonensignale in den anderen Ringen; diese Änderun-gen sind jedoch nur klein und liegen unter 0.1 ppm.

Die Tabelle NMR 2 zeigt, daß die bei der Diskussion der NMR-Spektren der Kristallviolett-Reihe (19) ge-wonnenen Erkenntnisse auch auf die aromatischen Proto-nensignale der Malachitgrün-Reihe (17) anwendbar sind:

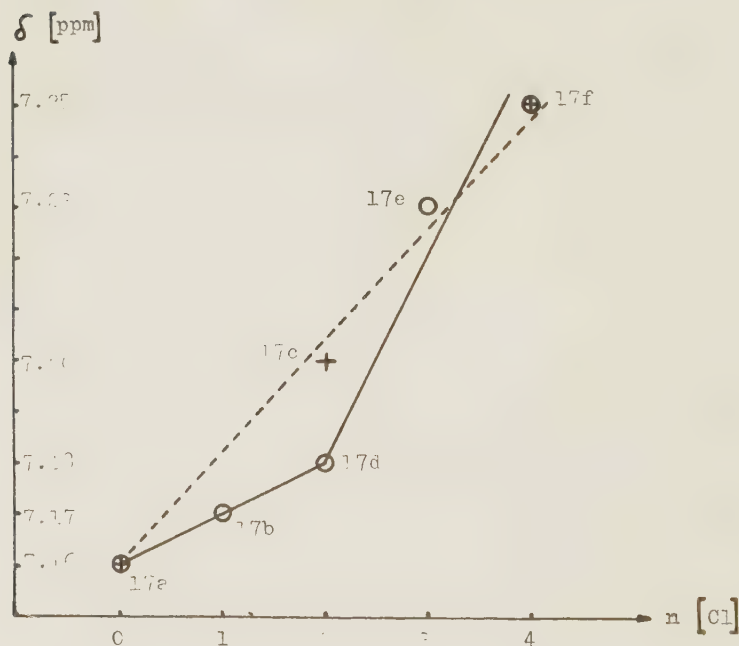
Tabelle IFR 2 : Protonensignale der aromatischen Kerne bei Triphenylmethanolen der Reihe 17 in CCl_4 ; TMS als innerer Standard: $\delta = 0.00$ ppm ; $\text{X}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$

Verbindung		 $\begin{cases} 1\text{-H} \\ 6\text{-H} \end{cases} \begin{cases} 3\text{-H} \\ 5\text{-H} \end{cases}$	 1-H 4-H 5-H	 1-H 6-H
17 a	7.16	6.97 6.51		
17 b	7.17	6.95 6.50	7.22 6.30 6.73	
17 c	7.20	6.96 6.53		7.14
17 d	7.20		7.22 6.30 6.73	
17 e	7.22		(7.13) 6.38 6.37	7.14
17 f	7.25			7.14

Es ergibt sich ebenso eine relative Konstanz für die chemischen Verschiebungen der Protonen der Substitutionstypen a und c, sowie für das 2-H-Proton vom Substitutionstyp b. (Der eingeklammerte Wert bei Verbindung 17e ist extrapoliert, da das 2-H-Signal vom Signal des unsubstituierten Phenylringes verdeckt ist.) Das 5-H-Proton von Substitutionstyp b erleidet in gleicher Weise mit der Zahl der Chlorsubstitution am Triphenylmethanol-System eine Tieffeldverschiebung, d.h. der Substitutionstyp b zeigt ein AMX-Aufspaltungsmuster bei Verbindung 17b, die Verbindungen 17d und 17e bilden für den gleichen Substitutionstyp ein ABX-System.

Die Wirkung der Chlorsubstitution am Bis-[4-dimethyl-amino-phenyl]-methanol-Rest auf den Phenylring ø ist in Abbildung IFR 2 dargestellt. Es bestehen annähernd lineare Abhängigkeiten der chemischen Verschiebungen für das Zentrum des Multipletts des unsubstituierten

Abb. MIR 3 · Abhängigkeit der chemischen Verschiebung für das Zentrum des Multipletts von Kern III der Triphenylmethanole der Reihe 17 vom Substitutionsgrad (in CCl_4); TMS als innerer Standard: $\delta = 0,00$ ppm.



Phenylringes (Kern III) vom Substitutionsgrad für die in Kapitel 1.4. definierten homologen Reihen I (○, durchgezogene Linie) und II (+, gestrichelte Linie); die Reihe I besitzt einen Knick und kann als modifizierte lineare Beziehung bezeichnet werden.

Der Ersatz eines 3-H-Atoms an einem 4-Dimethylamino-phenyl-Rest bewirkt eine Tieffaldverschiebung für das Zentrum des Multipletts 0 um 0.01 ppm; der gleichzeitige Ersatz von 3-H- und 5-H-Atomen durch Chloratome

bewirkt eine Tieffeldverschiebung um 0.04-0.65 ppm. Das bedeutet, daß das Einführen eines zweiten Chloratoms in o-Stellung zu einer Dimethyleamino-Gruppe von mehr als doppelter Wirkung ist als die Monosubstitution.

Dadurch ist der beobachtete Knick für die Reihe I verständlich. Der Knickpunkt ist genau bei der Verbindung, nach der eine weitere Chlorsubstitution gleichbedeutend ist mit der Ausschaltung der elektromenschiebenden Wirkung der jetzt vollkommen sterisch behinderten Dimethyleamino-Gruppe.

Derartige modifizierte lineare Beziehungen - nach SCHRECK⁶⁸⁾ als "konkav aufsteigender Typ" einer "nicht-linearen" Beziehung bezeichnet - treten bei HAMMETT-Gleichungen oft auf, wenn ein Wechsel im Reaktionsmechanismus beim Übergang von elektronenschiebenden zu elektronenziehenden Substituenten erfolgt. Die in Abbildung NMR 3 wiedergegebenen Verhältnisse zeigen, daß es sinnvoll ist, die in dieser Arbeit untersuchten Triphenylmethanole in die homologen Reihen I und II einzuteilen, wobei die Reihe I in zwei gleichmächtige Gruppen zerfällt.

Die durch Chlorsubstitution bewirkten Tieffeldverschiebungen von Protonensignalen benachbarter Ringe können nicht durch induktive und/oder mesomere Effekte erklärt werden. Da die m-ständigen Chloratome den relativ größten Einfluß auf m-ständige Wasserstoffkerne an den benachbarten Ringen haben, die ausgelöste zusätzliche Entschirmung also eine gewisse Selektivität aufweist, sollte ein VAN-DER-WAALS-Effekt für diese Verschiebungen verantwortlich sein: Abhängig von der Größe der Elektronenhülle von voluminösen Substituenten wird das magnetische Feld an räumlichen Nachbaratomen zusätzlich verstärkt, d.h. die Protonenresonanz erfolgt bei kleinerer Feldstärke. In ähnlicher Weise sind die oft bemerkenswert großen

Verschiebungen der Signale von o-ständigen Aromatstoffkernen bei voluminösen Substituenten (Halogene, Alkyl-Gruppen) durch das Auftreten von Anisotropie- und/oder Van-der-Waals-Effekten von SCHUEFER, REYNOLDS und YONEKOTO erklärt worden.⁶⁹⁾

Wie in Tabelle IIR 3 zusammengestellten Protonensignale der Dimethylemino-Gruppen der untersuchten Triphenylmethanole sind nach den Substitutionstypen (a, b, c) der aromatischen Kerne aufgeteilt, an denen sie sich befinden. Die registrierten chemischen Verschiebungen erweisen sich - ebenso wie die Signale der Hydroxyl-Gruppen - als wenig lagekonstant. Das kann nur teilweise durch die Tatsache bedingt sein, daß sich diese Substituenten an der Peripherie des Moleküls befinden und mithin die chemischen Verschiebungen dieser Signale Konzentrationabhängig sind. Bemerkenswert ist das Auftreten der N-Methyl-protonensignale an fast gleicher Stelle der δ -Skala für die an den Benzolkernen a und c gebundenen Dimethylamino-Gruppen, während für das Singulett von an Kern b gebundene Dimethylamino-Gruppen eine chemische Verschiebung registriert wird, die ca. 0.11 ppm kleiner ist.

Nach dem Konjugationsmodell sollte ein mit einem Benzolring wechselwirkendes Stickstoffatom elektronenärmer sein als ein an dieser Wechselwirkung gehindertes Stickstoffatom, d.h. die Signale der Protonen der N-Methyl-Gruppen sollten mit zunehmender Behinderung eine Hochfeldverschiebung erfahren. Das wird beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der N-Methyl-Gruppen an den Benzolkernen a und b bestätigt. Die registrierte Tieffeldverschiebung der N-Methylprotonen an Kern c kann durch die Auswirkung eines deutlichen VAN-DER-WAALS-Effekts verstanden werden.

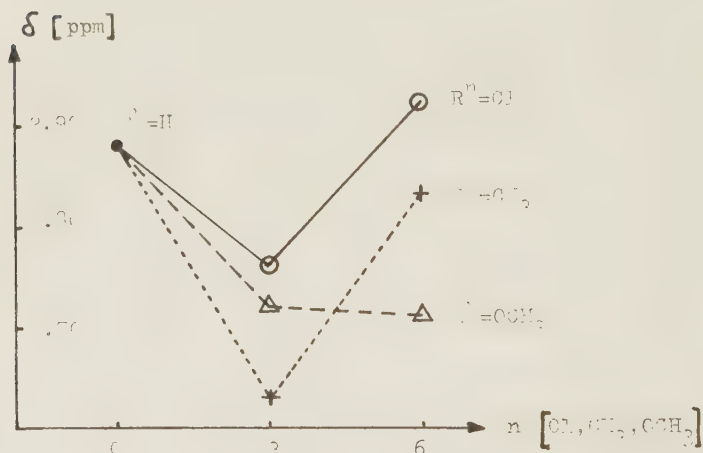
Diese Auffassung wird gestützt durch die NMR-Spektren der von SCHUEFER⁷⁰⁾ hergestellten m-methylierten bzw. m-methoxylierten Triphenylmethanole: In Abbildung NMR 4 sind die chemischen Verschiebungen der N-Methyl-

Tabelle IIR 2 : Protonensignale der Dimethylamino-
gruppen und der Hydroxyl-Gruppe bei Triphenylmetha-
nolen 19 und 17 in CCl_4 ; TMS als innerer Standard:
 $\delta = 0.00$ ppm

Verbindung	Dimethylamino-Gruppen Aromatentyp			Hydroxyl-Gr.
	a	b	c	
19 a	2.38			2.15
19 b	2.85	2.77		2.40
19 c	2.89		2.37	2.43
19 d	2.87	2.74		2.48
19 f	2.94		2.90	2.36
19 g		2.76		2.56
19 h		2.77	2.39	2.62
19 i		2.30	2.39	2.53
19 j			2.9	2.48
17 a	2.36			2.33
17 b	2.36	2.74		2.33
17 c	2.86		2.30	2.43
17 d		2.74		2.44
17 e		2.76	2.32	2.46
17 f			2.38	2.60

protonen symmetrisch substituierten Kristallviolett-
Carbinolbasen über den Substitutionsgrad aufgetragen.
Es wird eine Hochfeldverschiebung bei allen 3.3'.3"-
trisubstituierten Verbindungen festgestellt, wie es
durch die teilweise behinderte Mesomerie der Stick-
stoffatome mit den Benzolringen zu erwarten ist. Bei
den 3.3'.3".5.5'.5"-hexasubstituierten Verbindungen
kann eine nahezu vollkommene Ausschaltung des +M-Effek-
tes der Stickstoffatome angenommen werden: Das N-Methyl-
protonensingulett der hexamethoxylierten Verbindung
wird an gleicher Stelle gefunden wie für die trimeth-
oxylierte Verbindung - ein Hinweis dafür, daß der
sterische Effekt durch die Zweitsubstitution kaum noch
zunimmt und der VAN-DER-WAALS-Effekt recht klein ist;
die entsprechenden Signale der hexamethylierten bzw.
hexachlorierten Verbindungen sind deutlich tieffeld-
verschoben. Da Atome höherer Ordnungszahlen durch ihren
größeren VAN-DER-WAALSschen Radius einen größeren VAN-
DER-WAALS-Effekt ausüben, liegen alle Werte der chlo-

Tabelle NMR 4 : Abhängigkeit der Protonensignale der dimethylamino-Gruppen bei verschiedenen m-substituierten symmetrischen Triphenylmethanolen 19 von Substitutionsgrad (in CCl_4); TMS als innerer Standard; $\delta = 0.00$ ppm



rierten Verbindungen höher in der δ -Skala als bei den methylierten bzw. methoxylierten Verbindungen.

Die NMR-Spektren der für die Synthese der m-chlorierten Triphenylmethanole hergestellten Ausgangsverbindungen zeigen ebenfalls tieffeldverschobene N-Methylprotonensingulets für entsprechenden dichlorierten Verbindungen gegenüber den monochlorierten Verbindungen (Tabelle NMR 4).

Tabelle NMR 4 : N-Methylprotonensignale verschiedener N,N-dimethylanilin-derivate mit o-Chlorsubstituenten in CCl_4 bzw. CCl_3 ; TMS als innerer Standard

Verb.	δ [ppm]	Verb.	δ [ppm]	Verb.	δ [ppm]	Verb.	δ [ppm]	Verb.	δ [ppm]
<u>2 b</u>	2.77	<u>4 b</u>	2.75	<u>7 b</u>	2.36	<u>11b</u>	2.74	<u>15b</u>	2.33
<u>2 c</u>	2.76	<u>4 c</u>	2.74	<u>7 c</u>	2.34	<u>11c</u>	2.73	<u>15c</u>	2.33

Die Protonensignale der Hydroxyl-Gruppen zeigen in der Tendenz eine Tieffeldverschiebung mit zunehmender Chlorsubstitution, bedingt durch den starken -I-Effekt eines Chloratoms. Da die chemischen Verschiebungen der Hydroxyl-Gruppen jedoch stark konzentrations- und temperaturabhängig sind, lassen sich aus der Lage dieser Signale keine quantitativen Rückschlüsse auf die elektronische Struktur eines Moleküls ziehen.

Die Lage von Protonensignalen für Wasserstoffatome, die sich an oder in der Nähe von Atomen mit formalen Ladungen befinden, ist durch eine starke Verschiebung entsprechend der Änderung der Elektronendichte ihrer chemischen Umgebung gekennzeichnet.⁷¹⁾ Darum sind NMR-spektrometrische Untersuchungen bei verschiedenen Säurekonzentrationen von Verbindungen mit basischen bzw. sauren funktionellen Gruppen recht aufschlußreich. So wurde von PASIKA eine Tieffeldverschiebung von 0.40 ppm für die Signallagen der aromatischen Protonen beim Übergang vom Triphenylcarbinol zum Tritylkation gefunden.⁷²⁾ Über quantitative NMR-spektrometrische Untersuchungen von Säuren-Basen-Gleichgewichten bei mehrfunktionellen Triphenylmethyl-Systemen liegen bisher keine Erfahrungen vor. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation soll über orientierende NMR-Messungen berichtet werden, die - stellvertretend für die Substanzklasse der hier zur Diskussion stehenden Triphenylmethyl-Kationen - am 3.3'-Dichlorkristallviolett(19d/20d)- und am 3.3'.5.5'-Tetrachlorkristallviolett(19f/20f)-System vorgenommen wurden.

Die Tabelle NMR 5 enthält die N-Methyl-Protonensignale dieser Säuren-Basen-Systeme in verschiedenen wasserfreien perdeuterierten Acetonitril-Schwefelsäure-Mischungen. Die Abbildungen NMR 5 und NMR 6 zeigen die entsprechenden Signale für drei ausgewählte Proben.

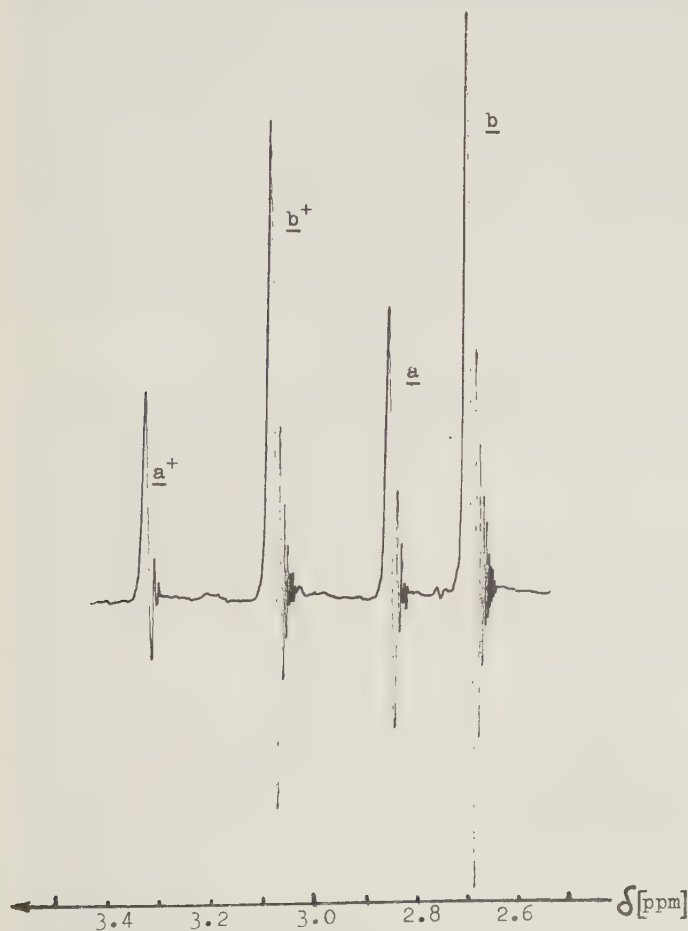
Tabelle NMR 5 : Abhängigkeit vom Säuregrad (D^+ -Konz.) der N-Methylprotonen-Signale von Kationen und ungeladenen Verbindungen beim 3.3'-Dichlorkristallviolett- und beim 3.3'.5.5'-Tetrachlorkristallviolett-System; Lösungsmittel: Acetonitril- d_3 ; in Klammern: Relative Signalintensitäten normiert auf 3.00 entsprechend drei Stickstoffatomen im Molekül ; TMS als innerer Standard

Probennr. Farbe	Kationen-Signale		Signale ungelad. Verbdg.	
3.3'-Dichlorkristallviolett-System:				
1 farblos	-----	-----	2.91(1.00)	2.75(2.00)
2 violett	3.34(0.10)	3.11(0.18)	2.88(0.87)	2.74(1.85)
3 violett	3.33(0.43)	3.11(0.84)	2.87(0.57)	2.73(1.16)
4 grün	3.39(0.86)	3.14(1.69)	2.96(0.16)	2.76(0.29)
5 orangenf.	3.37(0.93)	3.12(2.07)	-----	-----
3.3'.5.5'-Tetrachlorkristallviolett-System:				
1 farblos	-----	-----	2.91(1.00)	2.85(2.00)
2 rotviolett	3.50(0.14)	3.05(0.33)	3.16(0.84)	2.87(1.68)
3 ^{x)} orangenf.	3.53(0.57)	3.06(2.43)	-----	-----

x) Messung in konz. Schwefelsäure- d_2

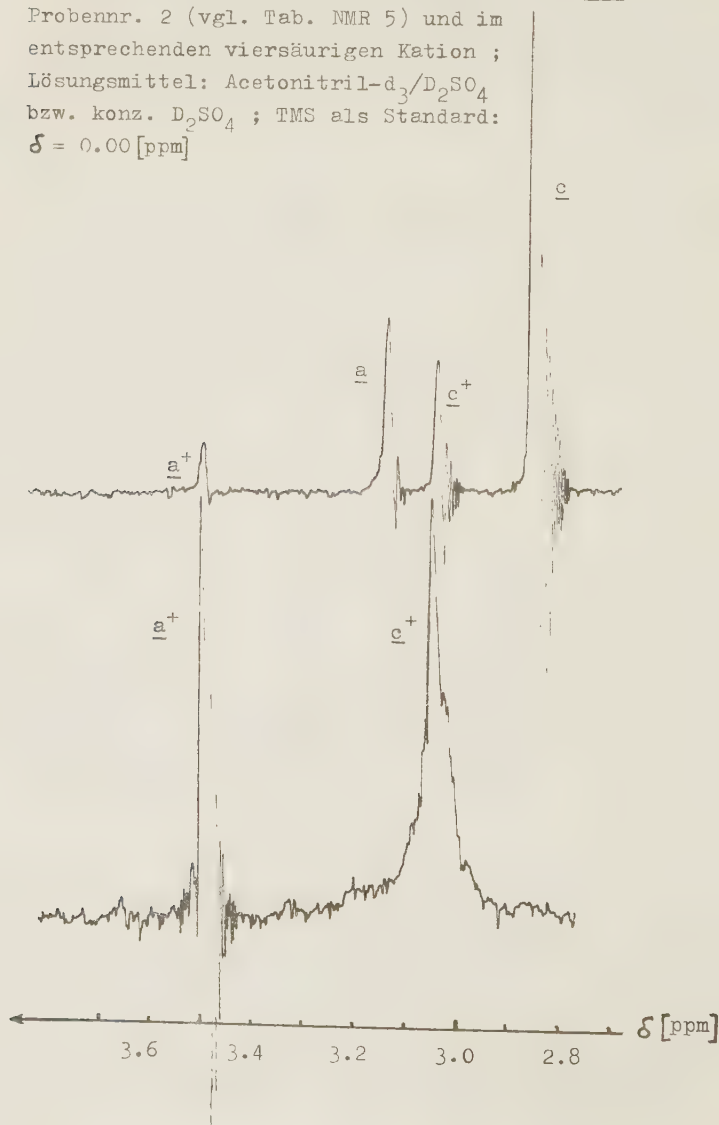
Die Einbeziehung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in das Mesomerie-system der Farbkationen - wie sie in Kapitel 1.1.(S.7ff) diskutiert wurde - wird in diesen 1H -NMR-Spektren eindrucksvoll bestätigt. In den Spektren der Carbinolbasen 19d bzw. 19f werden je zwei N-Methyl-Protonensingulets im erwarteten Intensitätsverhältnis 2:1 gefunden, wovon das intensivste Signal aus strukturellen Gründen jeweils den beiden

Abb. NMR 5 : Relative Verteilung von verschieden substituierten "Dimethylemmonium"($\underline{a}^+, \underline{b}^+$)- und Dimethylamino($\underline{a}, \underline{b}$)-Protonensignalen im Farbkation $20d^x$, Probennr. 3 (vgl. Tab. NMR 5); Lösungsmittel : Acetonitril- d_3/D_2SO_4 ; TMS als innerer Standard: $\delta = 0.00$ [ppm]



x) Die Meßlösung ist um ca. 25 Proz. übertitriert.

Abb. NMR 6 : Relative Verteilung von verschieden substituierten "Dimethylammonium"($\underline{a}^+$, $\underline{c}^+$)- und Dimethylamino($\underline{a}$, $\underline{c}$)-Protonensignalen im Farbkation 20f , Probennr. 2 (vgl. Tab. NMR 5) und im entsprechenden viersäurigen Kation ; Lösungsmittel: Acetonitril- $\text{d}_3/\text{D}_2\text{SO}_4$ bzw. konz. D_2SO_4 ; TMS als Standard: $\delta = 0.00$ [ppm]



gleichwertigen Dimethylamino-Gruppen zugeordnet werden muß, die sich an den höhersubstituierten aromatischen Kernen (b bzw. c) befinden. Durch Zugabe von Säure (D^+) treten zwei zusätzliche N-Methyl-Protonensignale bei tieferen Feld auf. Diese neuen Protonensingulets (in Abb. NMR 5 mit a⁺, b⁺ bzw. in Abb. NMR 6 mit a⁺, c⁺ bezeichnet) sind den im Gleichgewicht vorhandenen Farbkationen zuzuordnen. In allen Spektren entsprechen die Intensitätsverhältnisse der Signale der ungeladenen sowie der geladenen Spezies untereinander - im Rahmen der Meßgenauigkeit - den strukturellen Verhältnissen der untersuchten Moleküle; Abweichungen werden bei den orangenfarbigen Lösungen beobachtet, die durch gleichzeitiges Vorhandensein von viersäurigen Farbkationen ("Trityl"kationen) und dreisäurigen Schwefelsäureestern bzw. dreisäurigen Carbinolkationen (vgl. Formelbilder auf Seite 9) erklärt werden können.

Es kann abgeschätzt werden, daß das dichlorierte orangenfarbige Kation in der Meßlösung (Probennr. 5) zu ca. 93 Prozent, das tetrachlorierte Farbkation dagegen nur zu ca. 57 Prozent in der schwefelsauren Meßlösung (Probennr. 3) vorliegt.

Die Größe der Tieffeldverschiebung für die an verschiedenen substituierten Ringen befindlichen N-Methylprotonen kann als ein ungefähres Maß für die Bereitschaft interpretiert werden, mit der das entsprechende freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zur Stabilisierung des π -Elektronensystems der Farbkationen beiträgt. Die beobachtete Verschiebung für den nichtchlorierten Kern (a $\rightarrow$ a⁺) beträgt bei dem dichlorierten Triphenylmethyl-System 19d/20d ca. 0.43 ppm, beim tetrachlorierten System 19f/20f 0.59 ppm; die N-Methyl-Protonensignale des monochlorierten Kerns (b⁺) von Farbkation 20d sind um 0.37 ppm, diejenigen von dem dichlorierten Kern (c⁺) von Farbkation 20f nur um 0.20 ppm tieffeldverschoben. Die Feststellung, daß ein Phenylring mit ungehinderter

p-Dimethylamino-Gruppe einen stärkeren Beitrag zur Stabilisierung von Kationen leistet als Phenylringe, deren p-Dimethylamino-Gruppe durch ein bzw. zwei benachbarte Chloratome behindert wird, ist in Übereinstimmung mit der Mesomerielehre.

Aus der Relation der Summen der N-Methyl-Protonensignale der Kationen zu den ungeladenen Verbindungen kann - wenn keine Komplikationen auftreten, z.B. durch Ausfällung unlöslicher Substanzen - auf die zugesetzte Säuremenge geschlossen werden. Da nach Zusatz von mehr als einem Säureäquivalent noch Signale im charakteristischen Bereich von ungeladenen Verbindungen gefunden wurden, muß angenommen werden, daß in den Meßlösungen farblose Spezies (die Carbinolbase bzw. der neutrale Schwefelsäureester) enthalten waren. Für weitergehende Interpretationen müssen genauere Untersuchungen angestellt werden.

Einen überzeugenden Beweis für die Existenz des viersäurigen Farbkations in der orangenfarbigen Lösung des "3.3'-Dichlorkristallvioletts" bildet der in Tabelle NMR 6 angestellte Vergleich der Protonensignale im aromatischen Bereich; die entsprechenden Teilspektren sind in Abbildung NMR 7 wiedergegeben. Generell wird eine erwartete Tieffeldverschiebung der Signale beim Übergang von der farblosen zur orangenfarbigen Lösung festgestellt. Die relativ guten Auflösungen der NMR-Spektren - die eindeutige Zuordnungen von Signalen zu bestimmten Protonen zulassen - sind nur erreichbar mit einheitlichen Meßlösungen.

Die detailliertere Auswertung ergibt eine Tieffeldverschiebung von 0.40 ppm für das 3-H/5-H-Protonendublett der p-disubstituierten Ringe ($\underline{a} \rightarrow \underline{a}^+$) und eine nur wenig stärkere Tieffeldverschiebung von 0.44 ppm für das 2-H/6-H-Protonendublett am selben Ring. Die elektronenziehende Wirkung des zentralen Carbeniumkohlenstoffatoms (-M-Effekt, -I-Effekt) ist demnach von der

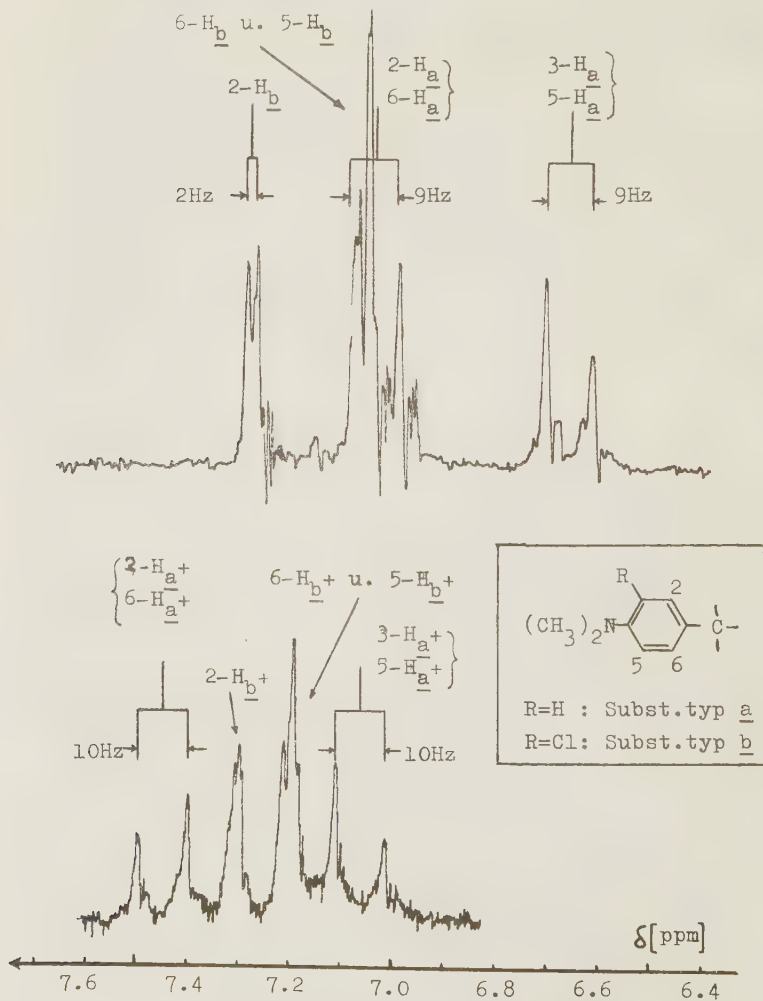
Tab. NMR 6 : Chemische Verschiebungen, Multiplizitäten und relative Signalintensitäten der aromatischen Protonensignale von Triphenylmethanol 19d in Acetonitril- d_3 und dem entsprechenden viersäurigen Farbkation nach Zugabe von überschüss. D_2SO_4 ; TMS als innerer Standard: $\delta = 0,00$ [ppm]; bez. Substitutionstypen (a, b) vgl. Tab.NMR 1 bzw. Abb.NMR 7

Farblose Lösung				Orangenfarbige Lösung			
Zuordnung	δ [ppm]	M.	S.	δ [ppm]	M.	S.	Zuordnung
$\left. \begin{array}{l} 3-H_{\underline{a}} \\ 5-H_{\underline{a}} \end{array} \right\}$	6.66	d	2	7.06	d	2	$\left\{ \begin{array}{l} 3-H_{\underline{a}}^+ \\ 5-H_{\underline{a}}^+ \end{array} \right.$
$\left. \begin{array}{l} 2-H_{\underline{a}} \\ 6-H_{\underline{a}} \end{array} \right\}$	7.03	d	2	7.47	d	2	$\left\{ \begin{array}{l} 2-H_{\underline{a}}^+ \\ 6-H_{\underline{a}}^+ \end{array} \right.$
$6-H_{\underline{b}}$ u. $5-H_{\underline{b}}$	"7.08"	m	4	"7.22"	m	4	$6-H_{\underline{b}}^+$ u. $5-H_{\underline{b}}^+$
$2-H_{\underline{b}}$	7.27	d	2	7.32	m	2	$2-H_{\underline{b}}^+$

gleichen Größenordnung wie die durch Anlagerung eines Deuteriumkations ausgelöste Ausschaltung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom; Ammoniumstickstoffatome an ungesättigten Verbindungen üben nur noch einen -I-Effekt aus.⁷³⁾

Die Signale der elektronenärmeren Ringe (b bzw. b⁺) - elektronenärmer wegen sterischer Hinderung der Dimethylamino-Gruppen und -I-Effekt der Chloratome - werden in geringerem Maße tieffeldverschoben: Das 2-H-Protonensignal um 0.05 ppm und das Multiplett des AB-Spinsystems der 5-H und 6-H-Protonen um ca. 0.14 ppm, wobei der Beitrag der einzelnen Protonen zur Verschiebung nicht abgeschätzt werden kann. Immerhin sind diese kleinen Tieffeldverschiebungen ein weiterer Hinweis dafür, daß zur Stabilisierung der mesomeren Farbkationen ungehinderte p-Dimethylamino-Gruppen einen größeren Beitrag

Abb. NMR 7 : Aromatische Protonensignale von Triphenylmethanol 19d (vgl. Abb. u. Tab. NMR 1) und dem entsprechenden viersäurigen Farbkation in Acetonitril- d_3 und nach Zusatz von überschüss. D_2SO_4 ; TMS als innerer Standard: $\delta = 0.00$ [ppm]



liefern als durch einen benachbarten Chlorsubstituenten in der mesomeren Wechselwirkung mit dem aromatischen π -Elektronensystem gehinderte Dimethylamino-Gruppen.

Die in Tabelle NMR 7 zusammengestellten Werte für die aromatischen Protonensignale von dem tetrachlorierten Triphenylmethanol 19f und dem zugehörigen viersäurigen Farbkation lassen sich wegen der notwendigen Verwendung verschiedener Lösungsmittel nicht direkt miteinander vergleichen. Die entsprechenden Ausschnitte aus den NMR-Spektren sind in Abbildung NMR 8 schematisch dargestellt. Durch indirekten Vergleich können folgende Informationen aus diesen Spektren gezogen werden:

1. Es wird bestätigt, daß - unter Vernachlässigung der induktiven Effekte - die mesomere Wechselwirkung des 1.4-disubstituierten Ringes (a^+) mit dem zentralen Carbeniumkohlenstoffatom einen ähnlichen Effekt darstellt wie die Blockierung dieser mesomeren Wechselwirkung mit dem Ammoniumstickstoffatom. Diese Schlußfolgerung ergibt sich aus dem Vergleich der Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen den beiden charakteristischen Dubletts in der Carbinolbase und im Farbkation: Die Dubletts sind im orangenfarbigen Kation um 0.05 ppm zusammengedrückt, was dem schon am dichlorierten Kristallviolett-System gefundenen Wert von 0.04 ppm entspricht.

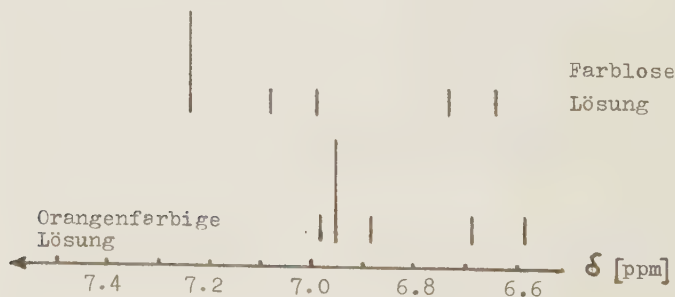
2. Der Vergleich der 2-H/6-H-Protonensignale (o-ständig zum Zentralatom) an den verschiedenen Phenylringen miteinander zeigt, daß der 1.4-disubstituierte Ring (a^+) erheblich stärker mit dem Carbeniumkohlenstoffatom mesomerisiert als die 1.3.4.5-tetrasubstituierten Ringe (c^+). Die Differenzen der Signallagen zwischen dem entsprechenden Dublettsignal und dem Singulettsignal betragen bei der Carbinolbase 19f (farblose Lösung) 0.20 ppm und bei dem viersäurigen Farbkation (orangenfarbige Lösung) 0.02 ppm.

Tab. NMR 7 : Chemische Verschiebungen, Multiplizitäten und relative Signalintensitäten der aromatischen Protonensignale von Triphenylmethanol 19f in Acetonitril-d₃ und dem entsprechenden viersäurigen Farbkation in konz. D₂SO₄; TMS als innerer Standard

Farblose Lösung				Orangenfarbige Lösung ^{x)}			
Zuordnung	ppm	M.	S.	ppm	M.	S.	Zuordnung
3-H _a /5-H _a	6.68	d	2	6.63	d	2	3-H _a + / 5-H _a +
2-H _a /6-H _a	7.03	d	2	6.93	d	2	2-H _a + / 6-H _a +
2-H _c /6-H _c	7.23	s	4	6.95	s	4	2-H _c + / 6-H _c +

x) Die Anwesenheit des dreisäurigen Schwefelsäureesters in der Farblösung (vgl. Abb. NMR 6) verhindert eine befriedigende Auflösung des NMR-Spektrums.

Abb. NMR 8 : Schematische Darstellung der aromatischen Protonensignale von Tabelle NMR 7



4.3. Die IR-Spektren

Die IR-Spektren aller zum ersten Mal synthetisierten Verbindungen (Ausgangsverbindungen, Tritanole) wurden routinemäßig aufgenommen; die charakteristischen Banden sind im experimentellen Teil (Kap. 5.) angegeben. Für die Struktursicherung sind die IR-Spektren im Vergleich zu den MS- bzw. NMR-Spektren bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen weniger geeignet: Der Substitutionstyp an den aromatischen Kernen oder die Abwesenheit von NH-Gruppen (vollkommene N-Methylierung) kann durch die genannten Verfahren sicherer erkannt werden.

Die Untersuchung der Substituenteneffekte der Chloratome auf OH-Deformationsschwingungen bzw. auf CO-Valenzschwingungen bei den chlorierten Tritanolen ist nicht möglich, da in dem charakteristischen Frequenzbereich für diese - strukturell bedingt wenig intensiven - Schwingungen Zuordnungen nicht mit Sicherheit getroffen werden können (Fingerprint-Gebiet).

Bei aromatischen Ketonen ist ein Zusammenhang zwischen der Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenz und dem Einfluß von Substituenten von FUSON, JOSIEN und SHELTON erkannt worden⁷⁴⁾: Die Verschiebung der CO-Bande ($\tilde{\nu}_{CO}$) kann mit den entsprechenden HAMMETTschen σ -Werten korreliert und durch eine Regressionsgerade in der Form $\tilde{\nu}_{CO}$ über $\sigma_{Subst.}$ dargestellt werden. Substituenten, die durch mesomeren und/oder induktiven Effekt von dem Carbonylkohlenstoff Elektronen abziehen, erhöhen die CO-Frequenz, während Substituenten, die Elektronen abgeben, die CO-Frequenz wegen Verminderung der Bindungsordnung ("aufgerichtete" Struktur) herabsetzen.⁷⁵⁾ Diese empirische Regel sollte an den m-chlorierten p-Dimethylamino-benzophenonen überprüft werden.

Die Wellenzahlen der Benzophenone 15a-c, 16a und 16f sind in Tabelle IR 1 zusammengestellt.

Tabelle IR 1 : Carbonyl-Wellenzahlen m-chlorierter Benzophenone (in cm^{-1}); Lösungsmittel: Chloroform

p-Dimethylamino-benzophenone		MICHLEERS Ketone	
<u>15a</u>	1595	<u>16a</u>	1595
<u>15b</u>	1652		
<u>15c</u>	1658	<u>16f</u>	1658

Die gravierende Verschiebung der Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenz ist ein weiterer Beleg für den starken sterischen Effekt, den benachbarte Chloratome auf die elektronische Wechselwirkung von Dimethylamino-Gruppen mit aromatischen Kernen ausüben. Der durch ein Chloratom ausgelöste ungewöhnlich starke Effekt in Verbindung 15b ist allerdings erheblich größer als es den bei den MS-Spektren (S. 66) gefundenen Verhältnissen entspricht. Die vollkommene Ausschaltung des elektronischen Einflusses der p-Dimethylamino-Gruppen in dem dichlorierten Benzophenon 15c und dem tetrachlorierten MICHLEERSchen Keton 16f wird erkannt durch den Vergleich mit dem am Benzophenon gemessenen Wert von 1660 cm^{-1} .⁷⁶⁾

4.4. Die Elektronenspektren der Farbstoffe

In mehreren Untersuchungen von Triphenylmethylnfarbstoffen ist in unserem Arbeitskreis eine lineare Proportionalität zwischen den Wellenzahlen der Absorptionsmaxima und dem Substitutionsgrad (Zahl der Substituenten in gleichwertigen Positionen) festgestellt worden: Aus den gleichmäßigen Verschiebungen der Wellenzahlen wurde die entsprechende Änderung der Anregungsenergie der Farbkationen für die eingeführten Substituenten (Methyl- bzw. Methoxy-Gruppen) in den untersuchten Farbstoffen (Parafuch sine, Kristallviolette, Aurine) errechnet; es ergab sich für

die Empfindlichkeit der Grundkörper gegenüber der m-Substitution eine Zunahme im Sinne der Reihe Parafuchsin < Aurin < Kristallviolett.⁷⁷⁾ Ferner konnten die synthetisierten Farbstoffe nach ihren spektroskopischen Eigenschaften und ihrem Reaktionsverhalten in homologen Reihen (vgl. Kap. 1.4.) geordnet und bestimmte Strukturisomere als nichthomologe Verbindungen ausgesondert werden.¹⁵⁾

Als wichtiges Kriterium für die Anwendbarkeit dieses Interpretationsverfahren von Substituenteneinflüssen auf $\hat{n}$ -Elektronensysteme von Farbstoffen ist das Nichtauftreten neuer Banden in den Elektronenspektren im Spektralbereich des sichtbaren Lichtes zu nennen, d.h. die charakteristische Gestalt der Spektren der Grundkörper muß trotz Einführen von Substituenten erhalten bleiben.

Vorversuche hatten ergeben, daß farbige Lösungen von m-chlorierten Kationen der Kristallviolett-Reihe (20) bzw. der Malachitgrün-Reihe (18) in wäßrigen Medien nicht zu erhalten sind; lediglich aus dem Triphenylmethanol 19b entsteht durch vorsichtiges Ansäuern im pH-Bereich von 4-6 eine blaue Farblösung, die allerdings im Gegensatz zum einbandigen Spektrum des Grundkörpers 20a ein zweibandiges VIS-Spektrum aufweist: Die 1:1-Mischung der Farbstofflösung mit der Citratpufferlösung von pH=5 enthält die Banden $\lambda_{\max}[\text{nm}]$ ($\epsilon_{\max}[\text{cm}^2/\text{mMol}]$) = 618 (78 000) und 462 (8 500). In Eisessig dagegen wird eine violette Lösung mit dem erwarteten einbandigen Spektrum (vgl. Tab. VIS 1, Abb. VIS 1) beobachtet, die nach Zusatz von wenig Wasser in die zuerst erwähnte blaue Lösung übergeht.

Über die bemerkenswerte Instabilität von wäßrigen Farblösungen bei m-methylierten Kristallvioletten bzw. Malachitgrünen ist schon von BARKER, BRIDE, HALLAS und STAMP berichtet worden⁷⁸⁾: Durch Aufnehmen der VIS-Spektren

essigsaurer Lösungen mit verschiedenem Wassergehalt konnten sie nachweisen, daß mit dem Grad der sterischen Behinderung von endständigen Dimethylamino-Gruppen durch benachbarte Methyl-Gruppen die Stabilität der entsprechenden einsäurigen Farbkationen in Gegenwart von Wasser stark abnimmt. Parallel zur Instabilität von wasserhaltigen Farblösungen treten Schwierigkeiten auf bei der Erzeugung von Monokationen der m-methylierten Kristallviolette bzw. Malachitgrüne in wasserfreien organischen Lösungsmitteln: Eisessig bzw. Äthanol mit dem Zusatz von 2-3 Äquivalenten Salzsäure werden als geeignete Untersuchungsbedingungen für das Studium dieser sterisch behinderten Triphenylmethylnfarbstoffe angegeben, obwohl auch unter diesen Bedingungen bei höher substituierten Farbstoffen nur sehr kleine molare Extinktionskoeffizienten beobachtet werden, d.h. hauptsächlich farblose Verbindungen (Carbinole, Carbinolkationen) in den Meßlösungen vorliegen.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei den in der vorliegenden Arbeit zu diskutierenden m-chlorierten Farbkationen 20 bzw. 18 vor. Nach zahlreichen Vorversuchen wurde -trotz der oben erwähnten und später ausführlicher dargestellten Nachteile - wasserfreier Eisessig als Lösungsmittel gewählt, denn um eine Vergleichbarkeit von Meßwerten innerhalb von Reihen strukturell gleichartiger Verbindungen zu erzielen, sollten einheitliche Untersuchungsbedingungen eingehalten werden. Das in unserem Arbeitskreis von FLEISCHHAUER zur Untersuchung von in Wasser schwerlöslichen Farbstoffen entwickelte methanolische Puffersystem⁷⁹⁾ ist bei sterisch behinderten Farbstoffen aus mehreren Gründen nicht geeignet, u.a. weil die Haltbarkeit einiger methanolischer Pufferlösungen (3-4 Tage) nicht ausreicht, um sterisch stärker behinderte Monokationen überhaupt "vollständig" zu erzeugen. Hinzu kommt die Beobachtung, daß einsäurige Farbkationen mit zwei ganz bzw. teilweise gehinderten p-Dimethylaminophenylresten sich gar nicht mehr bzw. kaum noch in

Methanol-Salzsäure-Gemischen ausbilden. Die Endglieder 19i und 19j bzw. 17e und 17f der vorher (Kap. 1.4.) definierten homologen Reihen ergeben auch in folgenden organischen Puffergemischen keine Farbkationen, die in verschiedenen Mischungsverhältnissen ausprobiert wurden: Eisessig/Pyridin (1:1-Mischungen haben sich bei *m*-methoxylierten Kristallvioletten bewährt⁷⁰⁾), Eisessig/Dimethylformamid, Ameisensäure/Pyridin; diese Vorversuche wurden teilweise mit Acetonitril als Lösungsmittel für die Triphenylmethyl-Verbindungen durchgeführt.

Als Ergebnis der Versuche mit den organischen Puffern kann ausgesagt werden, daß zur Erzeugung von (sterisch behinderten) *m*-chlorierten Monokationen stärker saure Bedingungen erforderlich sind als zur Erzeugung von (sterisch behinderten) *m*-methylierten bzw. *m*-methoxylierten Monokationen. So besitzt das - exemplarisch untersuchte - Farbkation 20d (3.3'-Kristallviolett) in Eisessig und Ameisensäure/Pyridin(1:1) den gleichen, in Eisessig/Pyridin(1:1) dagegen einen um 40 Prozent niedrigeren molaren Extinktions-Koeffizienten für das Absorptionsmaximum im Spektralbereich des sichtbaren Lichtes. Einen weiteren Hinweis bildet die Beobachtung, daß sich durch Zusatz von Salicylsäure ($pK_a = 3.10^{80)}$ zur Farblösung von 20g (3.3'.3"-Trichlorkristallviolett) in Eisessig ($pK_a = 4.75$) der molare Extinktions-Koeffizient des Absorptionsmaximums etwas erhöht.

Daß das Gleichgewicht



worin $F^{\oplus}$ die einsäurigen Farbkationen und FOH die Carbinolbasen bedeuten, durch elektronenziehende *m*-Substituenten im Sinne der Carbinolbildung verschoben wird, ist verständlich. Diese Schlußfolgerung steht auch im Einklang mit dem positiven Vorzeichen des HAMMETTschen σ_m -Wertes⁸¹⁾ für das Chloratom ($\sigma_m = +0.373$) und entsprechenden Beobachtungen des Substituenteneffektes von

m-Methoxy-Gruppen ($\sigma_m = +0.115$) und m-Methyl-Gruppen ($\sigma_m = -0.069$) bei Gleichgewichtsmessungen an Parafuchsinen¹⁵⁾⁸²⁾: Die pK_a -Werte der Parafuchsine werden durch Einführen von m-Methoxy-Gruppen erniedrigt, durch m-Methyl-Gruppen erhöht.

Da die Erzeugung von Monokationen aus p-Dimethylaminotritanolen durch sterische Behinderung der elektronenliefernden Wirkung der Dimethylamino-Gruppen und durch elektronenziehende Wirkung der Chloratome stark erschwert wird, stärker saure Reaktionsmedien andererseits auch die Bildung höher protonierter Kationen fördern, ist es nicht verwunderlich, daß mit der Zahl der m-Chloratome der Beständigkeitsbereich einsäuriger Farbkationen stark abnimmt. Aus dem Vergleich der von TICE, LEE und KENDALL⁸³⁾ in 50prozentigem Äthanol gefundenen pK_a -Werten für N,N-Dimethylanilin (4.26) und o-Chlor-N,N-dimethylanilin (3.04) kann abgeleitet werden, daß das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom von durch ein Chloratom sterisch behinderten Dimethylamino-Gruppen wahrscheinlich nicht erfolgreicher um zur Erzeugung von Farbkationen in die Meßlösungen gegebene Protonen konkurriert als freie Elektronenpaare von ungehinderten Dimethylamino-Gruppen.

In Tabelle VIS 1 sind Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Farbstofflösungen 20 und 18 zusammengefaßt. Es ist nötig, die Meßkonzentrationen anzugeben, da das LAMBERT-BEERSche Gesetz in Eisessig nicht erfüllt ist, d.h. der molare Extinktions-Koeffizient konzentrationsabhängig ist. In den Abbildungen VIS 1 - 3 sind die entsprechenden Absorptionsspektren dargestellt.

Die charakteristische Gestalt des Absorptionsspektrums von Kristallviolett wird innerhalb der - durch "überspringende" Substitution (vgl. Kap. 1.4.) von m-Wasserstoffatomen durch Chloratome gekennzeichneten - homologen Reihe I (20a - 20b - 20d - 20g - 20h) nur geringfügig verändert. Es wird eine diskontinuierliche Verschiebung

Tabelle VII 1 : Absorptionsmaxime, molare Extinktionskoeffizienten und Meßkonzentrationen der m-chlorierten Kristallviolette (20) und der m-chlorierten Malachitgrüne (18) ; Lösungsmittel: absol. Eisessig ; 25°C

Farbstoffe	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{-1} \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [cm ² /mMol]	c · 10 ⁵ [Mol/l]
20 a	529	16.98	12.3	0.97
20 b	520	16.31	9.8	0.93
20 c	621 520 sh	15.85 18.87	9.0 1.8	1.20
20 d	617	16.21	7.8	0.96
20 e	566	17.67	2.5	4.38
20 f	622	15.90	8.2	1.47
20 g	623	15.43	2.1	5.24
18 a	622 426	16.05 23.47	10.1 1.8	0.93
18 b	622 433	16.05 23.09	5.1 1.6	1.45
18 c	541 445	18.48 22.47	2.3 1.7	4.16
18 d	642 450	15.58 22.22	7.6 1.8	1.30

des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen und eine Verbreiterung der Absorptionsbande im kürzerwelligen Bereich beobachtet. Eine Verbreiterung der längstwelligen Absorptionsbande wird auch innerhalb der Malachitgrün-Reihe I (18a - 18b - 18d) festgestellt. Das Absorptionsmaximum von 18b ist nicht, bzw. - unter Berücksichtigung der Bandenverbreiterung - ein wenig hypsochrom verschoben; die Einführung eines zweiten Chloratoms bewirkt bei 18d eine starke bathochrome Verschiebung.

In den VIS-Spektren der Farbstoffe, die den homologen Reihen II - gekennzeichnet durch "paarweise fortlaufende"

Abb. VIS 1 : Absorptionsspektren von Kristallviolett (20a), 3-Chlor-kristallviolett (20b), 3,3'-Dichlor-kristallviolett (20d) und 3,3',3''-Trichlor-kristallviolett (20g) in absol. Eisessig bei 25 °C ; Max. Extinktion $\approx$ 0.70 ; Einstellzeit: 4 Tage

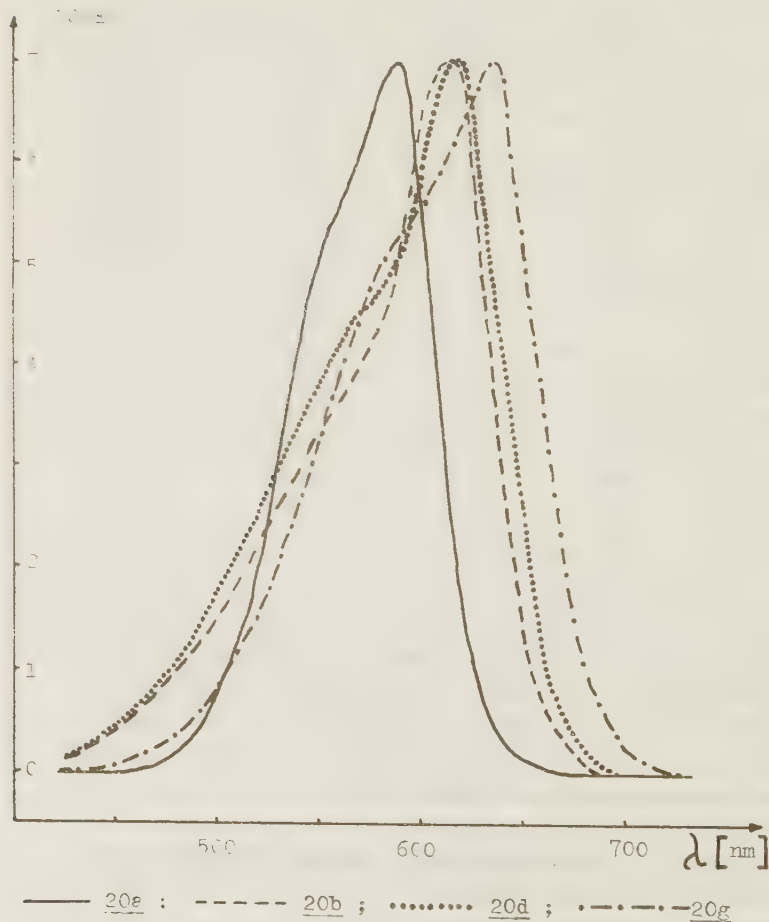


Abb. VIS 2 : Absorptionsspektren von 3.5-Dichlor-
kristallviolett (20c), 3.5.3'5'-Tetrachlorkristall-
violett (20f) und 3.5.3'3''-Tetrachlorkristallvio-
lett (20h) in absol. Eisessig bei 25 °C ; Maximale
Extinktion $\equiv$ 0.70 ; Einstellzeit: 4 Tage

10 E

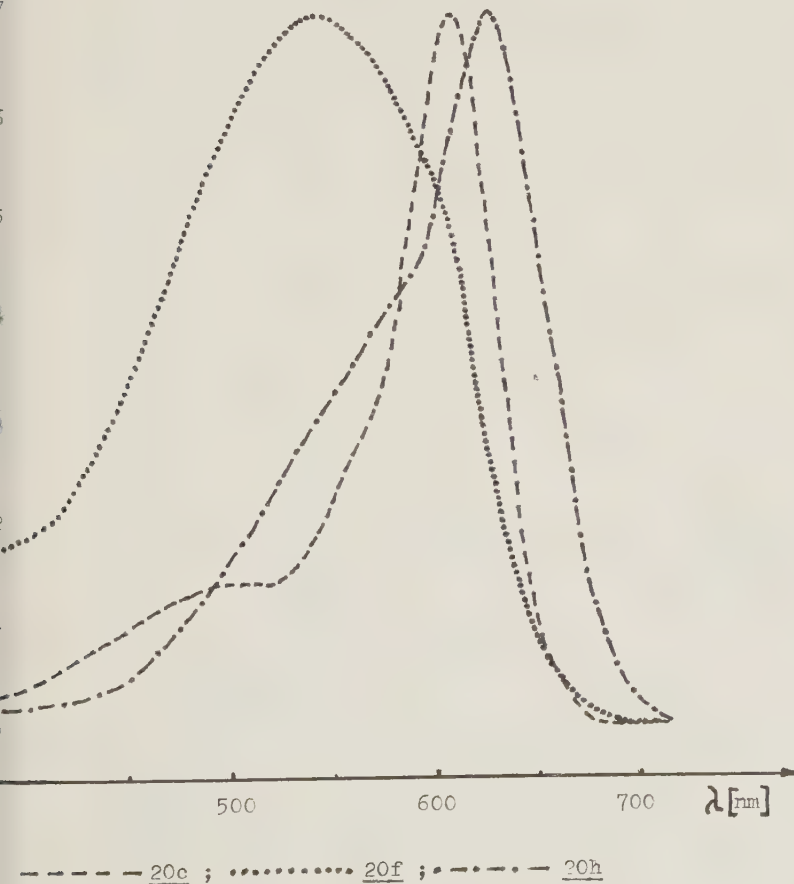
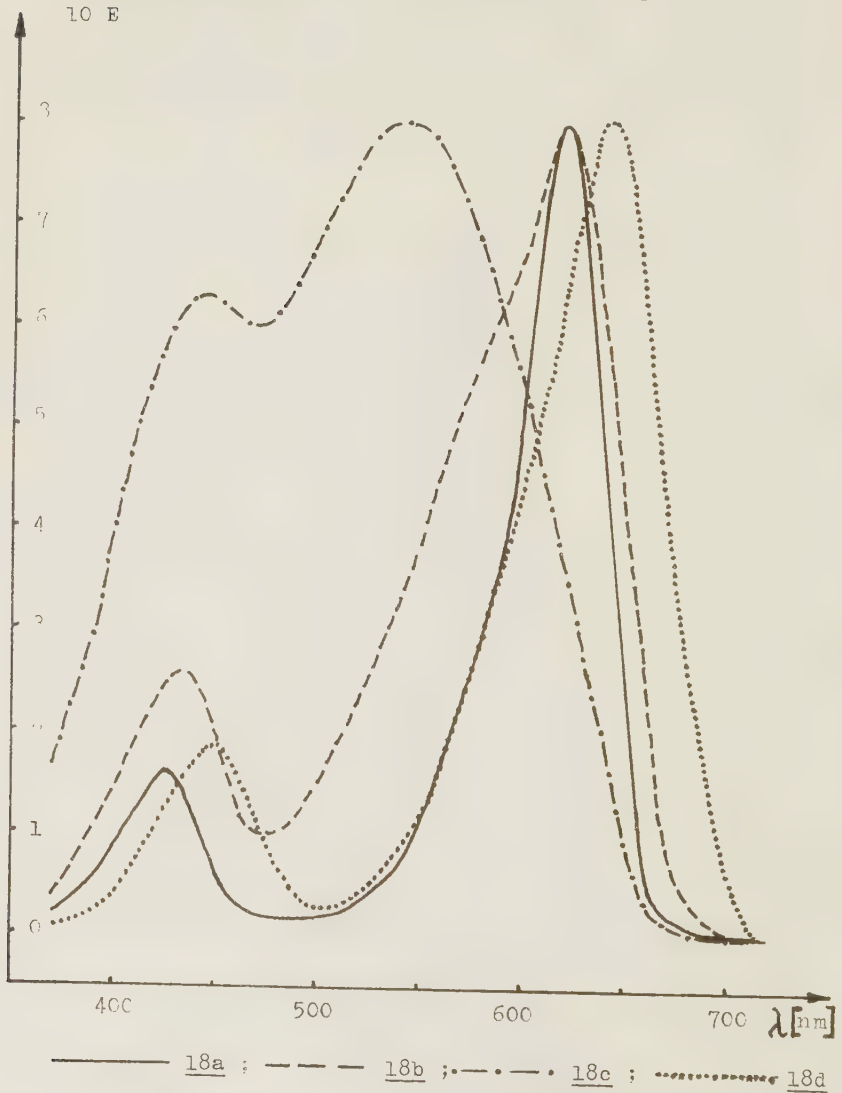


Abb. VII 3 : Absorptionsspektren von Lactiditrim (18a), 2-Chlormalachitidin (18b), 3,5-Dichlormalachitidin (18c) und 3,3'-Dichlormalachitidin (18d) in abs. Nis. bei 25 °C ; Maximale Extinktion $\equiv 0.80$; Einstellzeit: 4 Tage



Substitution - zugeordnet werden können, treten neue Absorptionsbanden auf, die alle im kürzerwelligen Bereich liegen: Das Kristallviolett 20c weist neben der charakteristischen Bande bei 631 nm eine ausgeprägte Schulter bei 530 nm auf, während von den Verbindungen 20f bzw. 18c im Vergleich zu ihren Grundkörpern 20a bzw. 18a völlig veränderte Spektren erhalten werden.

Unter Berücksichtigung der starken sterischen Behinderung der o.o'-dichlorierten Dimethylamino-Gruppe kann das Spektrum von 20c als "malachitgrün-ähnlich" (X- und Y-Banden) bezeichnet und aus der relativen Lage der Y-Bande abgeleitet werden, daß die Elektronendonator-Eigenschaften des tetrasubstituierten Arylringes (Substitutionstyp c) im Vergleich zum unsubstituierten Phenylring größer sein müssen (Y-Bande in 20c bzw. 18a bei 530 nm bzw. 426 nm). Analog deutet die Gestalt des einbandigen Spektrums von 20f auf eine strukturelle Verwandtschaft mit dem Fuchson-dimethylimmonium-ion⁸⁴⁾ hin, das eine breite Absorptionsbande bei 483 nm besitzt. Im VIS-Spektrum des unsymmetrischen Farbstoffes 18c, der drei verschiedene chromophore Systeme zur Verfügung hat, können deutlich zwei Banden unterschieden und die Andeutung einer dritten Bande als Schulter erkannt werden; vereinfachend kann von einem hypsochrom verschobenen "malachitgrün-ähnlichen" Absorptionsspektrum gesprochen werden, in dem X- und Y-Banden - infolge einer Angleichung der Anregungsenergien in den verschiedenen chromophoren Systemen - näher zusammengedrückt sind.

Die auffallend niedrigen molaren Extinktions-Koeffizienten der Farbstoffe 20f, 20h und 18c sind ein Hinweis darauf, daß in diesen Meßlösungen Farbkationen nicht vollständig ausgebildet wurden. Hierin kommt ebenfalls die Abnahme der Fähigkeit von den dichlorierten Phenylresten in diesen Verbindungen zum Ausdruck, ihre π -Elektronen zum Ausgleich des Elektronenmangels am Carbenium-ionenzentrum zur Verfügung zu stellen: Die Farbstoffe

20f und 18c besitzen nur je eine, der Farbstoff 20h enthält gar keine ungehinderte Dimethylamino-Gruppe mehr. Die Abnahme der molaren Extinktions-Koeffizienten mit dem Substitutionsgrad bei den anderen in Tabelle VIS 1 aufgeführten Farbstoffen ist als Folge der Verbreiterung der Absorptionsbanden (Abb. VIS 1 - 3) und durch die elektronenziehende Wirkung der Chloratome (-I-Effekt) zu verstehen.

Die durch elektronenziehende Substituenten bewirkten bathochromen Verschiebungen innerhalb der homologen Reihen I mögen zunächst überraschen, denn die Anregung der im Sichtbarem beobachteten $\hat{n}-\hat{n}^*$ -Übergänge sollte durch Elektronenentzug eher erschwert werden. Es kann festgestellt werden, daß diese Beobachtungen konform gehen mit der von RUMPF und GILLOIS erwähnten langwelligeren Verschiebung des Absorptionsmaximums von Hexabromparafuchsin (alle m-Positionen ersetzt) im Vergleich zum Grundkörper.⁸⁵⁾ Da die Phenylringe in Triphenylmethyl-kationen aus sterischen Gründen die für eine optimale mesomere Wechselwirkung mit dem Carbeniumionenzentrum erforderliche vollkommen planare Anordnung nicht einnehmen können (vgl. Kap. 1.1.), liegt es nahe, den unerwarteten Effekt von Halogenatomen mit entsprechenden Verkleinerungen zentraler Verdrillungswinkel zu erklären.

Der mittlere Verdrillungswinkel jedes einzelnen Phenylringes könnte ein Resultat des energetisch günstigsten Kompromisses zwischen mesomerer Wechselwirkung (Phenylring und Carbeniumionenzentrum) und sterischer Abstoßung (räumlich benachbarte o-Wasserstoffatome) sein. Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im VIS-Spektrum des symmetrischen Farbstoffs 20g könnte so erklärt werden durch eine stärkere Einebnung der gleichwertigen, aber elektronenärmeren Phenylreste dieses Farbstoffs im Vergleich zu denen vom Kristallviolett (20a) selbst. Als Begründung für die angenommenen spezi-

fischen Veränderungen von Verdrillungswinkeln in Triphenylmethyl-kationen^{kann} der zunächst stets gleiche Elektronenmangel am Carbeniumionenzentrum angeführt werden.

In Konsequenz dieser Annahme von speziellen mittleren Verdrillungswinkeln müßte bei symmetrischen Triphenylmethylfarbstoffen mit stark elektronenliefernden p-Substituenten durch Einführen von m-Substituenten immer bathochrome Verschiebungen gegenüber den Grundkörpern in den VIS-Spektren auftreten, was für die bisher bekannten Farbstoffe auch zutrifft. Als Beispiel seien die Absorptionsmaxima einiger m-substituierter symmetrischer Kristallviolette (Substitutionstypen a, g, i) aufgeführt:

Kristallviolett	: 589 nm (Eisessig)
Trimethyl-kristallviolett	: 615 nm (Eisessig) ⁷⁸⁾
Trichlor-kristallviolett	: 629 nm (Eisessig)
Trimethoxy-kristallviolett	: 656 nm (Pyridin/Eisessig) ⁷⁰⁾
Hexamethyl-kristallviolett	: 650 nm (Eisessig) ⁷⁸⁾
Hexamethoxy-kristallviolett	: 723 nm (Pyridin/Eisessig) ⁷⁰⁾

Allerdings lassen sich mit der Vorstellung von speziellen mittleren Verdrillungswinkeln für die Phenylringe in den propellartigen Triphenylmethyl-kationen - abhängig von der Summe der Elektronendonator-Fähigkeiten aller Ringe (wenn der Elektronenmangel am Zentrum nicht genügend ausgeglichen werden kann, entstehen überhaupt keine Farbstoffe, Beispiel: Hexachlor-kristallviolett) - nahezu alle Substituenteneffekte qualitativ "deuten". Eine fundierte Erklärung von Substituenteneffekten erfordert quantenmechanische Berechnungen, die in Kapitel 4.5. versucht werden.

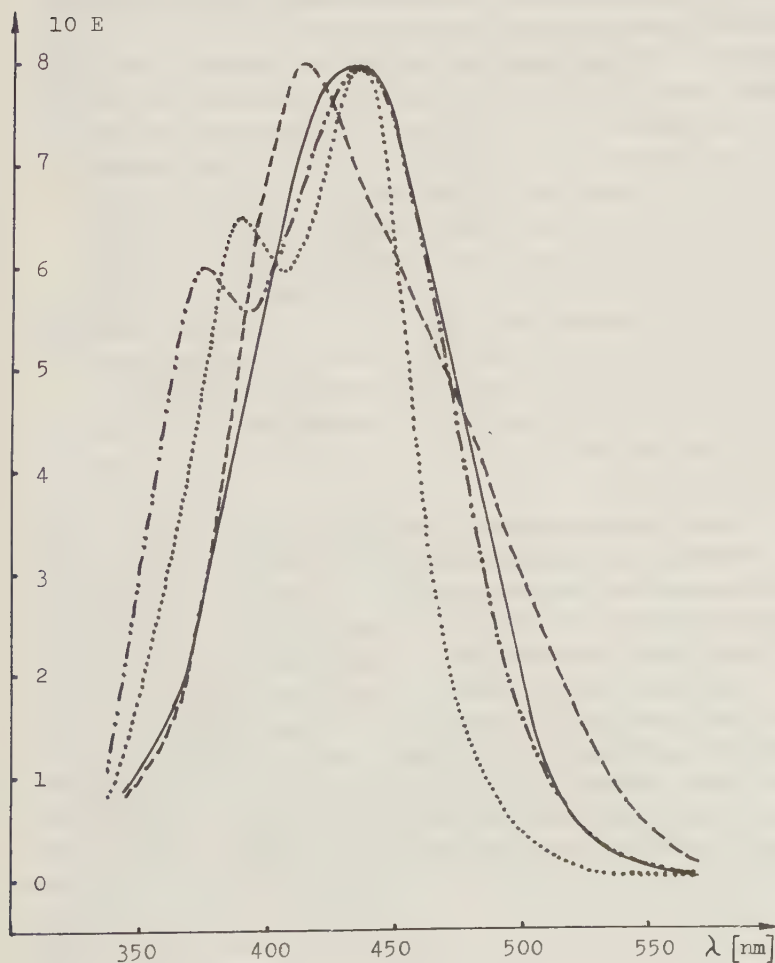
Abschließend kann festgestellt werden, daß eine annähernd lineare Abhängigkeit vom Substitutionsgrad für die Wellenzahlen von den Absorptionsmaxima der in Tabelle VIS 1 zusammengefaßten Farbstoffe nicht existiert. Ein Grund hierfür können die sehr ausgeprägten sterischen Effekte an den endständigen Dimethylamino-Gruppen sein. Um das zu überprüfen, wurden die orangenfarbigen viersäurigen

Tabelle VIS 2 : Absorptionsmaxima, molare Extinktionskoeffizienten und Meßkonzentrationen der viersäurigen Farbkationen von *m*-chlorierten Kristallviolett (20) bzw. der dreisäurigen Farbkationen von *m*-chlorierten Malachitgrünen (18); Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure; 25°C; Einstellzeit: 1 Stde.

Farbkation	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{-1} \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [cm ² /mMol]	$c \cdot 10^5$ [Mol/l]
Kristallviolett-Reihe:				
a	431.5	23.17	3.6	3.26
b	424.0	23.58	3.5	6.35
c	420.5	23.78	3.4	5.44
d	419.0	23.87	3.3	4.37
f	410.0	24.39	1.6	3.99
g	413.0	24.21	2.0	4.01
Malachitgrün-Reihe:				
a	433.5	23.07	3.5	5.17
	388.5	25.74	3.0	
b	437.0	22.88	3.3	4.39
	382.5	26.14	2.4	
c	443.0	22.57	1.3	6.30
	379.5	26.35	1.1	
d	435.0	22.99	2.2	6.50
	374.0	26.74	1.5	

Farbkationen der Kristallviolett-Reihe bzw. die entsprechenden dreisäurigen Farbkationen der Malachitgrün-Reihe untersucht, in denen - wie auch die NMR-spektrometrischen Untersuchungen zeigen (Kap. 4.2.) - der starke elektronische Einfluß der Dimethylamino-Gruppen durch Protonierung "blockiert" ist. Die Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten dieser "Trityl"kationen (vgl. Seite 9) sind in Tabelle VIS 2 zusammengestellt; einige charakteristische Spektren sind in Abbildung VIS 4 wiedergegeben.

Abb. VIS 4 : Absorptionsspektren der viersäurigen Farbkationen von Kristallviolett (—), 3.3'.3"-Trichlorkristallviolett (----), sowie der dreisäurigen Farbkationen von Malachitgrün (.....) und 3.3'-Dichlormalachitgrün (·-·-·-·) in konz. Schwefelsäure bei 25°C ; Max. Extinktion ≈ 0.80 ; Einstellzeit 1 Stde.

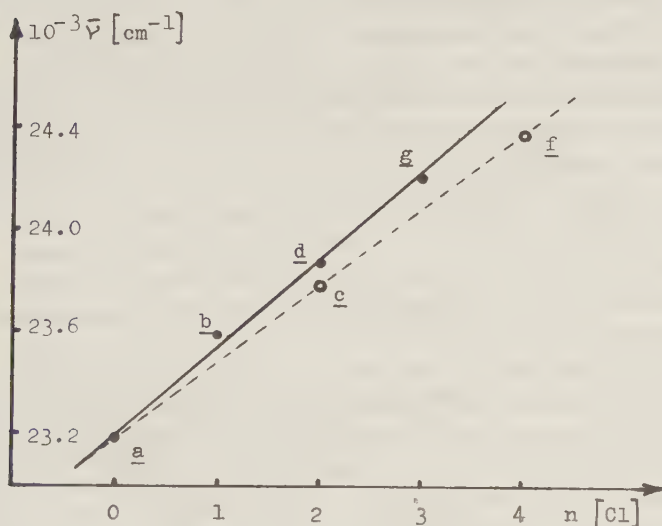


Die "Trityl"kationen der Kristallviolett-Reihe besitzen - in Analogie zu den Monokationen - einbandige VIS-Spektren, bei den "Trityl"kationen der Malachitgrün-Reihe werden - vergleichbar ihren Monokationen - zweibandige Elektronenanregungsspektren im Sichtbaren beobachtet.

Es bestehen bei den viersäurigen Farbkationen der m-chlorierten Kristallviolette zwei annähernd lineare Abhängigkeiten der Wellenzahlen vom Substitutionsgrad, die in der Abbildung VIS 5 veranschaulicht sind: Innerhalb der homologen Reihe I (a - b - d - g) wird die Absorptionsbande je Chloratom um $3.467 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ nach größeren Wellenzahlen hin verschoben; dies entspricht einer Vergrößerung des Termabstandes der Farbkationen um 0.991 Kcal/Mol je Chloratom. Das gleichzeitige Einführen von zwei Chloratomen in einen aromatischen Kern bewirkt in der homologen Reihe II (a - c - f) eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande um $6.100 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$; dies entspricht einer Vergrößerung des Termabstandes der Farbkationen um 1.743 Kcal/Mol. Die Ordnung von m-substituierten Triphenylmethyl-Verbindungen in die vorher (Kap. 1.4.) definierten homologen Reihen wird durch diese Befunde nachhaltig gestützt.

Die bei allen viersäurigen Farbkationen beobachteten hypsochromen Verschiebungen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen: Enthalten alle Phenylreste von Triphenylmethyl-kationen elektronenziehende Substituenten (hier: Dimethylammonium-Gruppen), so tritt durch Einführen weiterer elektronenziehender Substituenten (hier: Chloratome) eine Verschiebung des Absorptionsmaximums im Sichtbaren nach kürzeren Wellen ein; parallel dazu wird die Erzeugung derartiger Farbstoffe erschwert, denn die nucleophile Potenz am Reaktionszentrum wird durch mangelhaften Ladungsausgleich erhöht (vgl. Kap. 1.1.).

Abb. VIS 5 : Substituentenabhängigkeit der Wellenzahlen der Absorptionsmaxima viersäuriger Farbkationen von m-chlorierten Kristallvioletten



Die Abnahme der Fähigkeit von den p-Dimethylammonium-phenylreste zum Ausgleich des Elektronenmangels am Carbeniumionenzentrum ist ein Grund, daß von den höher-chlorierten Verbindungen keine brauchbaren Meßwerte erhalten werden konnten. Die schwefelsauren Lösungen der Carbinole 19h-j und 17e,f verblassen schnell (Bildung von Schwefelsäureester), wobei eine Verschiebung der Absorptionsbanden in den instabilen VIS-Spektren der konzentrierten Meßlösungen nach längeren Wellen hin beobachtet wird. Diese bathochromen Verschiebungen sind vielleicht ein Hinweis auf irreversible Veränderungen. Im Spektrum des viersäurigen Kations von 3.3'.3"-Tri-chlorkristallviolett (Abb. VIS 4) ist diese Veränderung an der Ausbildung einer Schulter im langwelligen Bereich bereits zu erkennen.

Es soll festgehalten werden, daß beim Erzeugen der "Trityl"-kationen von den höherchlorierten Verbindungen in Gegenwart von starken LEWIS-Säuren (Bortrifluorid-ätherat/Chloroform bzw. Antimonpentafluorid/Fluorsulfonsäure) die gleichen Beobachtungen gemacht wurden wie bei der Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure. Durch den Vergleich von spektroskopischen Daten haben BRANCH und TOLBERT zuerst den Nachweis geführt, daß Malachitgrün und Kristallviolett in konzentrierter Schwefelsäure Farbkationen bilden, die mit dem Tritylkation strukturell verwandt sind.⁸⁶⁾

Das zweibandige VIS-Spektrum des dreisäurigen Farbkations von Malachitgrün erleidet durch Einführen von m-Chloratomen folgende Veränderungen: Die längerwellige Absorptionsbande wird bathochrom, die kürzerwellige hypsochrom verschoben. Die beim Monokation von Malachitgrün übliche Unterscheidung von X- und Y-Banden kann - zumindest für die halbsymmetrischen Verbindungen - übernommen werden. Bei der Zuordnung der verschiedenen chromophoren Systeme muß beachtet werden, daß die längerwellige X-Bande - im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Monokationen - als Chromophor den unsubstituierten Phenylrest enthalten muß, da dieser gegenüber allen möglichen p-Dimethylammonium-phenylresten (Substitutionstypen a, b, c) am ehesten geeignet ist, seine π -Elektronen zur Verfügung zu stellen. Die Y-Bande repräsentiert folgerichtig das chromophore System, welches beide Dimethylammonium-Gruppen enthält. Durch diese Zuordnungen der chromophoren Systeme ist die durch Einführen von Chloratomen bewirkte Verschiebung der X-Bande nach längeren Wellen bzw. der Y-Bande nach kürzeren Wellen qualitativ verständlich.

Wie schon bei den Monokationen besteht auch bei den "Trityl"-kationen der Malachitgrün-Reihe keine annähernd lineare Abhängigkeit der Wellenzahlen vom Substitutionsgrad. Für Triphenylmethyl-kationen kann festgestellt werden, daß offenbar nur bei symmetrischen Grundkörpern

durch Einführen gleicher Substituenten in gleichberechtigte Positionen kontinuierliche Wellenzahlenverschiebungen der längstwelligen Absorptionsmaxima auftreten, und zwar nur unter der Voraussetzung, daß die eingeführten Substituenten keine gravierenden elektronischen Veränderungen in dem untersuchten Grundkörper bewirken, d.h. die Symmetrie der Farbstoffe - die z.B. bei den basischen Triphenylmethylnfarbstoffen durch die Gleichwertigkeit der drei möglichen Ammoniumgrenzformeln zum Ausdruck kommt (vgl. Kap. 1.1.) - darf durch die Substitution nicht in besonderer Weise beeinträchtigt werden.

4.5. HMO-Berechnungen für die Monokationen

Die HMO-Rechnungen⁺⁾ wurden nach einem - etwas modifizierten - Programm von STRAUB⁸⁷⁾ unter Verwendung der üblichen Heteroparameter ($k_{CN}=0.8$, $h_N=1.1$, $k_{CC1}=0.4$, $h_{C1}=2.0$) durchgeführt. Der Verdrillung der Phenylreste gegenüber der durch die drei C_2 -Achsen definierten Ebene wurde durch einen Parameter $k_\theta=0.94$ für die vom zentralen Carbeniumkohlenstoffatom ausgehenden Bindungen Rechnung getragen, was einem Verdrillungswinkel von 20° entspricht.

Um den Einfluß der m-Chloratome auf die VIS-Spektren der Farbkationen von Kristallviolett (20) und Malachitgrün diskutieren zu können, ist es nützlich, zunächst die Termschemata dieser Farbstoffe mit demjenigen vom Triphenylmethyl-kation zu vergleichen (Abb. HMO 1 - 2).

+) Die HMO-Rechnungen wurden von Herrn Prof.Dr.W.BROSER auf der Rechenanlage CDC Typ 6000 der Zentraleinrichtung Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Abb. HMO 1 : Termschemata von Triphenylmethyl-Kation und von Kristallviolett

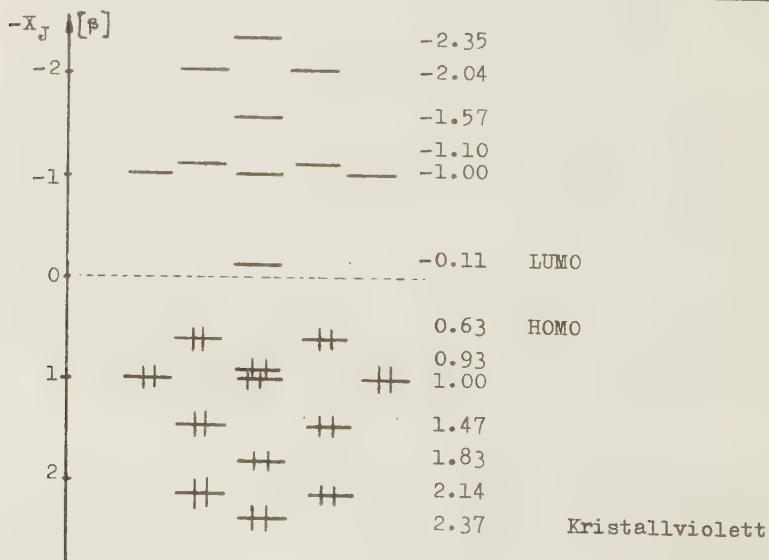
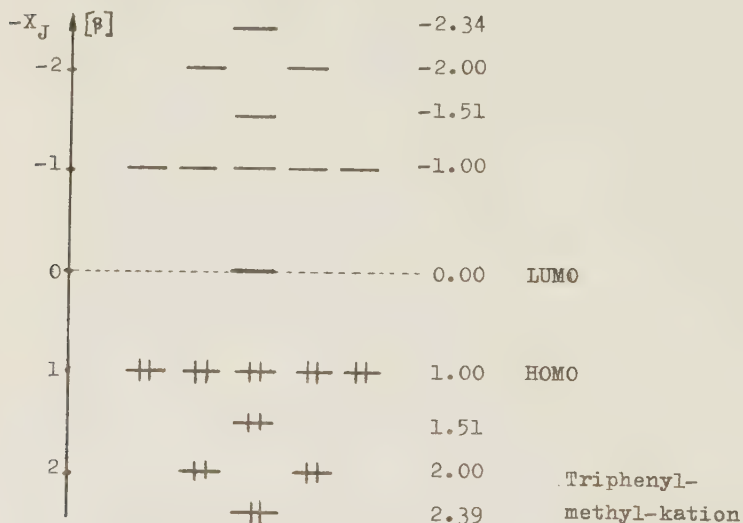
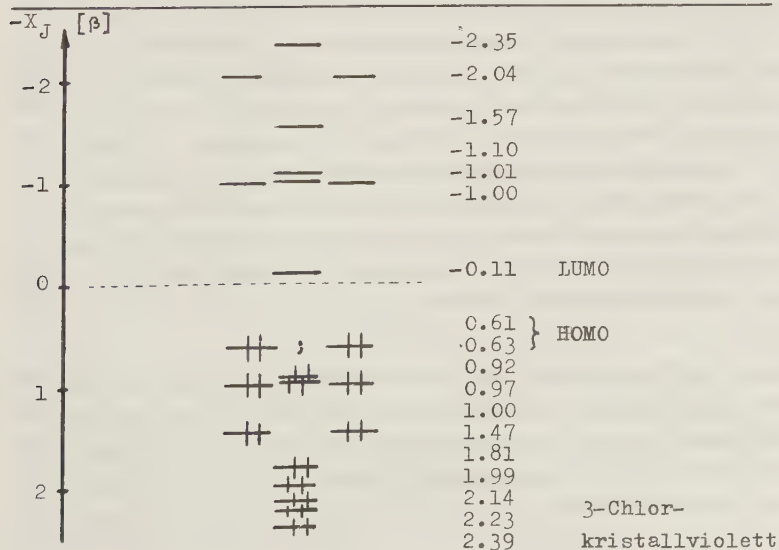
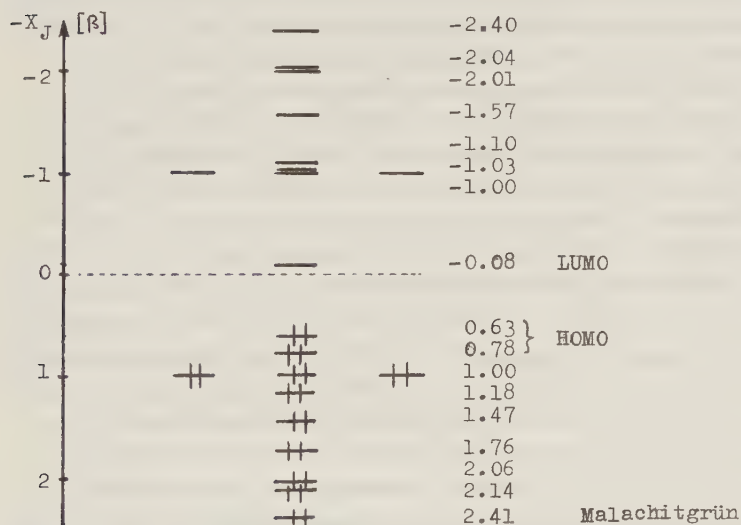


Abb. HMO 2 : Termschemata von Malachitgrün und von 3-Chlorkristallviolett



Der Vergleich des Termschemas des Kristallviolettts mit dem des Triphenylmethyl-kations zeigt, daß die bei letzterem fünffach entarteten Orbitale ($x_J=1.00 \beta$) durch den Einfluß der drei Stickstoffzentren in drei entartete Orbitale ($x_J=1.00 \beta$) und zwei entartete Orbitale ($x_J=0.63 \beta$) aufgespalten wurden. Letztere sind beim Kristallviolett zugleich die höchsten besetzten Orbitale (HOMO). Die übrigen Orbitale des Triphenylmethyl-Systems werden durch die p-Dimethylamino-Gruppen weniger stark verändert. So wird z.B. aus dem nichtbindenden - und niedrigsten unbesetzten (LUMO) - Orbital ($x_J=0.00 \beta$) ein schwach antibindendes Orbital ($x_J=-0.11 \beta$). Dementsprechend verändert sich die Differenz der HMO-Eigenwerte $\Delta x_J = x_{J,LUMO} - x_{J,HOMO}$ von -1.00β beim Triphenylmethylkation zu -0.740β beim Kristallviolett, d.h. die beobachtete Verschiebung des Absorptionsmaximums im VIS-Spektrum nach längeren Wellen bzw. zu kleineren Frequenzen wird von der Modell-Rechnung richtig wiedergegeben.

Beim Malachitgrün sind die Verhältnisse ähnlich. Wegen der geringeren Symmetrie ist jedoch die beim Kristallviolett vorhandene Entartung der beiden höchsten besetzten Orbitale aufgehoben, so daß diese beiden Orbitale jetzt die Eigenwertkoeffizienten $x_J=0.78 \beta$ und $x_J=0.63 \beta$ besitzen. Es ergibt sich für den Übergang HOMO $\rightarrow$ LUMO die Eigenwertdifferenz von -0.707β . Die Beobachtung eines zweibandigen Spektrums beim Malachitgrün wird also von der Modell-Rechnung ebenfalls richtig wiedergegeben, desgleichen die Tatsache, daß die längstwellige Bande des Malachitgrüns bei kleineren Frequenzen liegt als die des Kristallviolettts.

Durch Einführen eines Chloratoms wird das Termschema des Kristallviolettts - entsprechendes gilt auch für das Malachitgrün - nicht grundsätzlich verändert. Beim Kristallviolett z.B. ist der Einfluß am stärksten auf das entartete Orbitalpaar mit $x_J=2.14 \beta$, dessen Entartung aufge-

hoben wird ($x_j=2.14 \text{ \AA}$, $x_j=2.23 \text{ \AA}$). Dagegen ist der Einfluß auf die beiden HOMO-Orbitale und das LUMO-Orbital nur relativ gering. Die Differenz der Eigenwertkoeffizienten für den Übergang HOMO $\rightarrow$ LUMO nimmt von $-0.740 \text{ \AA}$ für den Grundkörper (20a) auf $-0.730 \text{ \AA}$ für den monochlorierten Farbstoff (20b) dem Betrage nach ab, d.h. es sollte eine Bandenverschiebung nach kleineren Frequenzen hin erfolgen. Die Einführung weiterer Chloratome hat nach der Modell-Rechnung den in Abbildung HMO 3 dargestellten Effekt; in dieser Darstellung sind die Verbindungen der homologen Reihe I mit einer durchgezogenen Linie verbunden, die Verbindungen der homologen Reihe II durch eine gestrichelte Linie.

Die Berechtigung der vorgenommenen Ordnung der Triphenylmethyl-Verbindungen, die sich von einem symmetrischen Grundkörper ableiten, in zwei homologe Reihen (vgl. Kap. 1.4.), wovon die mit I bezeichnete in zwei Gruppen mit der gleichen Zahl von Vertretern zerfällt, wird durch die Ergebnisse der HMO-Rechnungen eindrucksvoll bestätigt. Desgleichen ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden (vgl. Tab. VIS 1, S. 94): Die Chloratome bewirken, daß das Absorptionsmaximum von Kristallviolett (20a) nach längeren Wellen hin verschoben wird - eine Ausnahme bildet der Farbstoff 20f. Quantitativ ergibt sich keine hinreichend gute Korrelation zwischen den Aussagen der Modell-Rechnung und den tatsächlichen Beobachtungen. Dies mag u.a.darauf zurückzuführen sein, daß die Chloratome außer dem bei der bisherigen HMO-Rechnung berücksichtigten elektronischen Effekt auch sterische Effekte ausüben.

Die Abbildung HMO 4 gibt den Einfluß der Verdrillung der in den vorher durchgeführten Rechnungen eben angenommenen Dimethylamino-Gruppen gegen die Phenylringe beim Kristallviolett wieder. Es ist ersichtlich, daß mit steigender Verdrillung das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellen hin verschoben werden sollte. Da die Chloratome mit Si-

Abb. HMO 3 : Änderung des Termabstandes LUMO/HOMO bei m-chlorierten Kristallvioletten (20a-j) mit dem Substitutionsgrad ohne Berücksichtigung der sterischen Hinderung der Dimethylamino-Gruppen

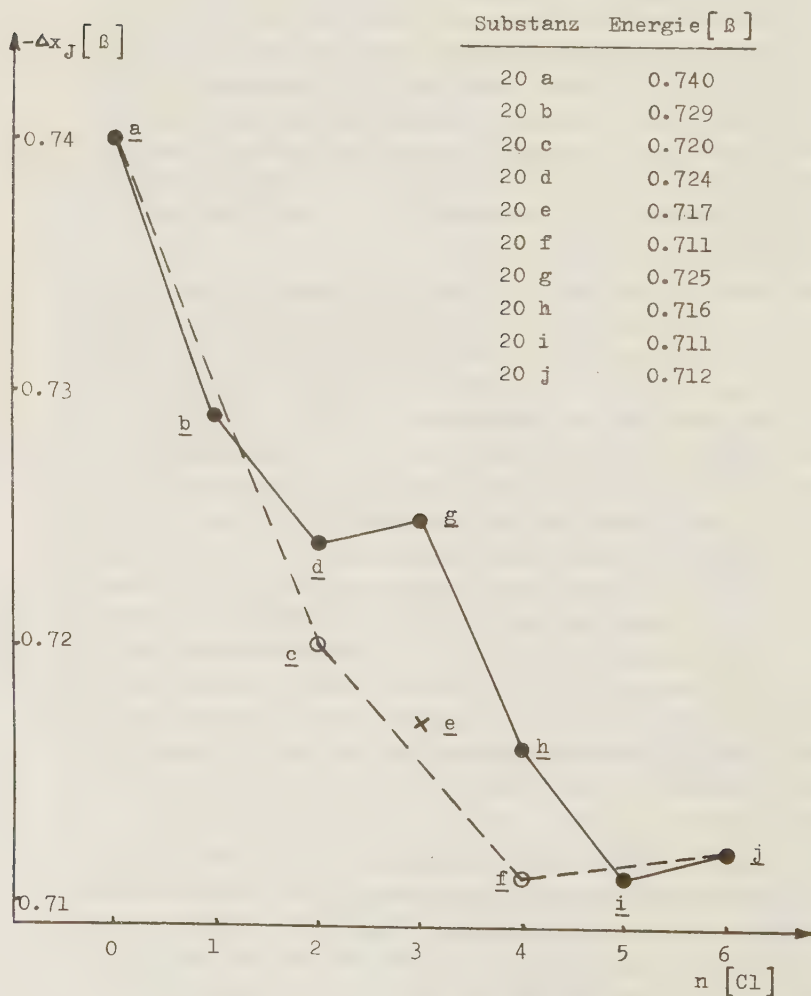
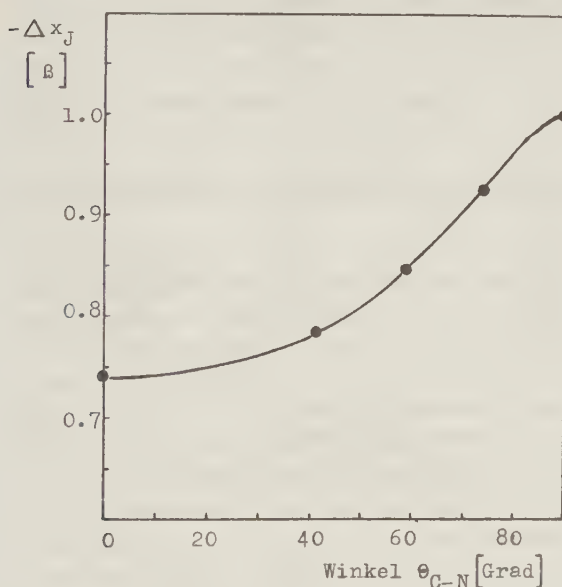


Abb. HMO 4 : Einfluß der Verdrillung der Dimethylamino-Gruppen auf den Termabstand LUMO/HOMO im Kristallviolett (20a)



Winkel θ_{C-N} [Grad]	0	41	59	74	90
$-\Delta x_J$ [e]	0.740	0.785	0.848	0.927	1.000

cherheit eine Verdrillung der benachbarten Dimethylamino-Gruppen bewirken, üben ihr elektronischer und ihr sterischer Effekt einander entgegengesetzte Wirkungen auf die Absorptionsspektren aus. In genaueren Rechnungen müßte der Einfluß der Chloratome auf die Verdrillungen der Dimethylamino-phenylreste berücksichtigt werden. Wie Modell-Rechnungen am Beispiel des Triphenylmethyl-kations zeigen, müssen bei Änderungen der Verdrillungswinkel am Carbeniumionenzentrum analoge Effekte auftreten.⁸⁸⁾

Es ist verständlich, daß das Zusammenwirken all dieser Einflüsse einer einfachen quantitativen Beziehung zwischen Differenzen der Eigenwertkoeffizienten von unbesetzten zu besetzten Orbitalen (z.B. LUMO $\rightarrow$ HOMO) und den Wellenzahlen der Absorptionsmaxima in den VIS-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe entgegensteht. Immerhin läßt die HMO-Rechnung die beobachteten spektralen Ergebnisse ihrer Tendenz nach verstehen.

4.6. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen einiger halogenhaltiger Aniline und gleichartig substituierter N.N-Dimethylaniline lassen interessante Zusammenhänge zwischen den R_F -Werten ("Ratio of Fronts") und dem Substitutionstyp in der Umgebung des basischen Zentrums dieser Verbindungen erkennen. Wie aus Tabelle DC 1 ersichtlich ist, besteht zwischen den R_F -Werten gleichartig substituierter Aniline und N.N-Dimethylaniline kein nennenswerter Unterschied; bei N.N-Dimethylanilinen werden unter den angegebenen Untersuchungsbedingungen nur geringfügig längere Laufstrecken als bei den entsprechenden Anilinen beobachtet. Dagegen ist der Substitutionstyp am aromatischen Kern von größerer Bedeutung: 1.2-disubstituierte Basen weisen einen deutlich kleineren R_F -Wert auf als 1.2.6-trisubstituierte Basen, wobei die Natur der Halogensubstituenten sowie die des 4-ständigen Atoms offenbar kaum einen Einfluß auf die Länge der Laufstrecken ausübt.

Deutlich treten ähnliche Verhältnisse bei den Benzoesäureestern 8a-c und bei den Benzophenonen 15a-c auf. Die relativ großen Unterschiede der in Tabelle DC 2 zusammengestellten R_F -Werte zeigen, daß chromatographische Trennverfahren innerhalb der jeweiligen Substanzklasse (Trennung nach dem Substitutionstyp) leicht realisierbar sind; in den bei der Darstellung der m-chlorierten Car-

Tabelle DC 1 : R_F -Werte von verschiedenen halogenhaltigen Anilinen und N.N-Dimethylanilinen ; Träger: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck), Laufmittel: Benzol

Anilin		-N.N-dimethylanilin
4-Brom-		0.38
2-Chlor-	0.34	0.37
2-Brom-	0.35	0.37
2-Chlor-4-jod-	0.34	0.37
4-Brom-2-chlor-	0.34	0.35
2.4-Dibrom-	0.34	0.38
2-Brom-4-jod-	0.34	0.37
2.6-Dichlor-	0.52	0.55
4-Brom-2.6-dichlor-	0.52	0.58
2.6-Dichlor-4-jod-	0.52	0.57
2.4.6-Tribrom-	0.52	0.57
2.6-Dibrom-4-jod-	0.52	0.57
2.4.6-Trijod-	0.54	0.63

Tabelle DC 2 : R_F -Werte von 4-Dimethylaminobenzoesäure-äthylester (8a), 4-Dimethylaminobenzophenon (15a) und ihren m-chlorierten Derivaten ; Material: vgl. Tab.DC 1

<u>8a</u>	0.13	<u>8b</u>	0.29	<u>8c</u>	0.42
<u>15a</u>	0.19	<u>15b</u>	0.36	<u>15c</u>	0.79

Tabelle DC 3 : R_F -Werte der m-chlorierten p-Dimethylamino-tritanole 17a-f und 19a-j sowie von einigen Ausgangsverbindungen (siehe Substanzenschlüssel) ; Träger: DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral (Merck), Laufmittel: n-Hexan/Äthanol (5:1), Natriumhydroxid

<u>17a</u>	0.720	<u>19a</u>	0.832	<u>2a</u>	0.851
<u>17b</u>	0.703	<u>19b</u>	0.659	<u>2b</u>	0.858
<u>17c</u>	0.743	<u>19c</u>	0.711	<u>2c</u>	0.908
<u>17d</u>	0.686	<u>19d</u>	0.653	<u>15a</u>	0.669
<u>17e</u>	0.726	<u>19f</u>	0.734	<u>15b</u>	0.789
<u>17f</u>	0.760	<u>19g</u>	0.647	<u>15c</u>	0.870
		<u>19h</u>	0.699	<u>16a</u>	0.611
		<u>19i</u>	0.723	<u>16f</u>	0.903
		<u>19j</u>	0.740		

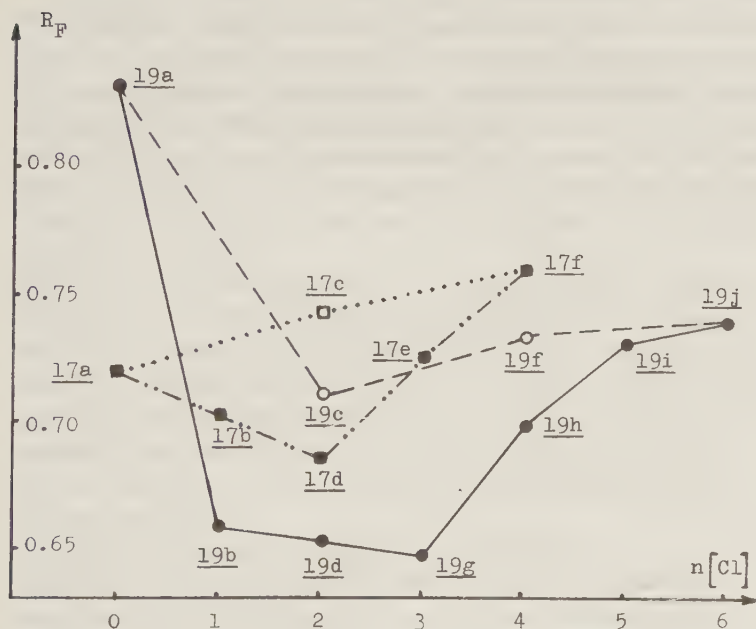
bonyl-Verbindungen erhaltenen Reaktionsgemischen (Kap. 2.3. und 2.4.) sind allerdings noch zusätzliche Komponenten enthalten, die Isolierung und Reinigung der gewünschten Substanzen erschweren.

Die in Tabelle DC 3 enthaltenen R_F -Werte sind Ergebnisse der Bemühungen, den Verlauf der durchgeführten metallorganischen Synthesen zu kontrollieren - insbesondere unter dem Gesichtspunkt, die erfolgten Umsetzungen (Verbrauch der Ausgangsverbindungen, unerwünschte Abspaltung von Chloratomen) zu diagnostizieren. Die wichtigsten Aspekte in diesem Zusammenhang bilden die Abwesenheit etwaiger eingesetzter aromatischer Ketone bzw. der Nachweis von Isomeren- und Homologenfreiheit der synthetisierten Tritanole, denn die vollständige Abtrennung solcher Verunreinigungen ist bisher nicht gelungen. Es sei der Hinweis gestattet, daß die Auswertung der Chromatogramme erleichtert wird durch die Tatsache, daß alle Tritanole mit wenigstens einer ungehinderten p-Dimethylamino-Gruppe nach der Trocknung an der Luft als substanzcharakteristische farbige Flecken, sowie alle Benzophenone als braungelbe Flecken erscheinen; Aniline können wegen Verdampfens nur in größeren Konzentrationen beobachtet werden.

Die Substituentenabhängigkeit der R_F -Werte bei den m-chlorierten p-Dimethylamino-tritanolen ist in Abbildung DC 1 veranschaulicht. Es ergibt sich in der Tendenz eine überraschende Ähnlichkeit mit den für die entsprechenden Monokationen durchgeführten HMO-Berechnungen (Kap. 4.5.); desgleichen werden die anfangs vorgenommenen Definitionen von homologen Reihen (Kap. 1.4.) in hervorragender Weise bestätigt.

Innerhalb der homologen Reihen I (19a - 19b - 19d - 19g - 19h - 19i - 19j bzw. 17a - 17b - 17d - 17e - 17f) sind jeweils zwei Gruppen zu erkennen, die durch das mittlere Glied der vollständigen Reihe getrennt werden. Bei den Kristallviolett-Carbinolbasen ergeben sich ferner folgende

Abb. DC 1 : Substituentenabhängigkeit der R_F -Werte von m-chlorierten Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-methanolen (19a-j) und m-chlorierten Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phenyl-methanolen (17a-f) ; vgl. Tabelle DC 3



Zusammenhänge: Mit der Zunahme der Substitution werden die Änderungen der R_F -Werte kleiner, wobei die Änderungen zwischen dem ersten Glied und dem zweiten Glied einer Gruppe in Reihe I bzw. in der Reihe II größer ist als entsprechende Änderungen beim Übergang zu den nächstfolgenden Gliedern.

Bei den Malachitgrün-Carbinolbasen werden nahezu kontinuierliche Änderungen der R_F -Werte mit dem Substitutionsgrad beobachtet.

Als Fazit dieser Untersuchungen kann festgehalten werden: Die Eigenschaften der p-Dimethylamino-tritanole sowie

der zu ihrer Synthese auf metallorganischem Wege benötigten Ausgangsverbindungen werden in prägnantem Maße von Veränderungen in der räumlichen Umgebung der p-Dimethylamino-Gruppen beeinflusst. Das Kleinerwerden der R_F -Werte der Tritanole bis zu den mittleren Gliedern der homologen Reihen und anschließende Ansteigen der R_F -Werte bei den höher-chlorierten Verbindungen - eine Ausnahme von dieser Beobachtung bildet lediglich die homologe Reihe II der Malachitgrün-Carbinolbasen - stellt eine interessante Parallele dar zu den NMR-spektrometrischen Befunden hinsichtlich der chemischen Verschiebungen von N-Methylprotonensignalen (Kap. 4.2., Seite 77).

5. Experimenteller Teil

5.1. Meßgeräte und Durchführung der Messungen

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit einem BÜCHI-Gerät (nach Dr. Tottoli) bestimmt.

Die mikroanalytischen C, H, N-Bestimmungen wurden mit einem F&M-Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Analyzer Modell 185 und mit einem PERKIN-ELMER 240 Elemental Analyzer durchgeführt. Die Halogenbestimmungen wurden nach WURZSCHMITT unter Verwendung der Mikrokolben-Verbrennungsaufschluß-Apparatur von HERAEUS und des Potentiographen E 436 von METROHM ausgeführt.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Gerät Modell 257 als KBr-Preßlinge bzw. als Film aufgenommen, die Elektronenanregungsspektren mit Spektralphotometern der Fa. BECKMAN (DK 2 oder DK 2 A) unter Verwendung der zugehörigen Thermostatisierungseinsätze. Bei orientierenden Versuchen wurden die UV/VIS-Spektren bei Raumtemperatur mit einem LEITZ UNICAM SP. 800-Spektrophotometer aufgenommen.

Die Aufzeichnung der NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN A 60 oder XL 100 mit TMS als inneren Standard durchgeführt. Zur Untersuchung der Säureabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Protonensignale in den Farblösungen aus den Carbinolen 19d und 19f wurde wie folgt verfahren: Den wie üblich vorbereiteten Meßlösungen der Carbinole wurde sukzessive mit Acetonitril- d_3 verdünnte Schwefelsäure- d_2 zugesetzt. Zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellungen in den Lösungen wurde kurz erhitzt und nach dem Abkühlen - ca. 30 Min. nach der Säurezugabe - gemessen. Die δ -Skala wurde auf das Doppelte gespreizt.

Zur Aufzeichnung der Massenspektren dienten die Massenspektrometer Gnom und CH 5 der Fa. VARIAN-Mat.

Bei gaschromatographischen Untersuchungen oder Trennungen wurden die Geräte PERKIN-ELMER 900 (qualitativ) oder PERKIN-ELMER F 21 (quantitativ) benutzt. Bei der Untersuchung der Ummetallierungsreaktion (Kap. 4.1.) wurden folgende Arbeitsbedingungen eingehalten: Trennsäule (3.6m, 1% Silicongummi OV 17 auf Chromosorb G), Einspritzblock (350°), Säulenofen (50°→295°), WLD-Detektor (250°). Die Arbeitsbedingungen bei präparativen Trennungen waren: Bei Verbindung 2b: Trennsäule (4.5m, 20% Silicongummi SE 92 auf Chromosorb A), Einspritzblock (270°), Säulenofen (225°), Verteilerofen (340°); bei Verbindung 2c: Trennsäule (2m, 20% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb A), Einspritzblock (310°), Säulenofen (200°→330°), Verteilerofen (320°); bei Verbindung 11c: Trennsäule (2.7m, 20% Siliconfett GC auf Chromosorb A), Einspritzblock (265°), Säulenofen (225°), Verteilerofen (345°); vor dem Einspritzen wurde 11c mit etwas Xylol (Vol.-Verhältnis 2.5 : 1) verdünnt.

Herrn Dr.G.Holzmann (MS), Herrn Dr.W.Lamer (GC) und Herrn Dr.K.Roth (NMR) danke ich für freundliche Unterstützung auf ihrem Spezialgebiet.

5.2. Imperative Vorschriften

5.2.1. Darstellung der 2,4-dihalogenierten N,N-Dimethylaniline

5.2.1.1. 4-Brom-2-chlor-N,N-dimethylanilin (2b)

Die Verbindung 2b wird durch Methylieren von 4-Brom-2-chlor-anilin (1b) in einem 2-Stufen-Verfahren dargestellt. Zuerst wird nach der Dimethylsulfat-Methode (a) gearbeitet. Das Rohprodukt wird anschließend der LEUCKART-WALLACH-Reaktion (b) unterworfen. Durch Aufarbeiten der in beiden Stufen (a,b) anfallenden Trimethylammonium-Verbindung von 2b mit Äthanolemin (c) kann die Ausbeute an Reinprodukt erhöht werden.

a) Reaktion mit Dimethylsulfat

In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit 400 ml Wasser werden 244 g Natriumhydrogencarbonat unter Rühren mit einem KFG-Rührer gelöst und 58 g (0.33 mol) 4-Brom-2-chlor-anilin darin aufgeschlämmt. Aus einem Tropftrichter werden im Verlauf von 2 Stdn. 255 ml (2.69 mol) Dimethylsulfat hinzugeetroft (Kohlendioxidentwicklung!). Das Gemisch wird bei Raumtemp. 4 Stdn. gerührt, dann im Wasserbad langsam auf 60-80 °C erwärmt, wobei in 3-4 Stdn. das überschüss. Dimethylsulfat zersetzt wird (Ende der Kohlendioxidentwicklung). Die ausgefallene Trimethylammonium-Verbindung wird auf der Kutsche abgetrennt, mit Aceton gewaschen und gesammelt.

Das Filtrat wird mehrmals mit Chloroform ausgezogen, die organische Phase mit Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingeengt. Das Rohprodukt wird NMR-spektroskopisch in Tetrachlormethan und/oder gaschromatographisch auf den erreichten Grad der N-Methylierung hin untersucht. Das Rohprodukt 2b enthält 10-33 Proz. an N-Monomethyl-Verbdg. und unter 2 Proz. Ausgangsverbdg. 1b.
Ausb. 50-62 g (65-80%).

b) 5-Methyl-2,4,6-Triamin-2,4,6-Triazin

Bei der Berechnung des Ansatzes muß das Ergebnis der Untersuchung des Rohproduktes 2b berücksichtigt werden. Die angegebene Vorschrift geht von einem Gemisch mit 24 Proz. N-Monomethylverb_g. und aufgerundeten 76 Proz. N,N-Dimethylverb_g. aus.

In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit KFG-Rührer (kein Magnetrührer!) und Rückfluskkühler werden 53 g (ca. 0.23 mol) Rohprodukt 2b in 200 ml 98%iger Ameisensäure gegeben. In die kräftig gerührte Mischung wird im Verlauf von 1 Std. 30 ml (ca. 0.40 mol) 40%ige Formalin-Lösung hinzugesetzt, wobei die Innentemperatur langsam bis auf 115 °C erhöht wird (Kohlendioxidentwicklung!). Es wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß gerührt, dann auf Zimmertemperatur gebracht und die Mischung vorsichtig (!) mit 12 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Im Wasserstrahlvak. wird zur Trockene eingedampft, mit wenig kaltem Wasser aufgenommen und die Base 2b mit 25%iger Natronlauge in Freiheit gesetzt.

Es wird mehrmals mit Äther ausgezogen. Der unlösliche Rückstand (Trimethylammonium-Verb_g. von 2b und verschied. Formaldehydpolymerisate) kann durch Waschen mit Aceton getrocknet und gesammelt werden.

Die vereinigten Ätherextrakte werden gründlich mit viel Wasser gewaschen, um Ameisensäure und Formaldehyd vollständig zu entfernen. Der Äther wird i. Vak. verdampft und das Rohöl einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei sich in der gut gekühlten Vorlage das gereinigte Produkt als farbloses Öl abscheidet. Es wird mit Äther gesammelt, mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther i. Vak. verdampft. Die geschromatische Untersuchung ergibt einen Reinheitsgrad von 90-99 Proz. Ausb. 46-49 g (85-91%).

Für die weitere Verwendung muß die Verb_g. 2b durch präparative Geschromatographie gereinigt werden.

Die Destillation des Rohöls bzw. des gereinigten Öls i. Vak. unter Stickstoff über eine 20-cm-VIGREUX-Kolonne ergibt stets nur ein gelbliches Öl. Sdp. 63-64 °C/1 Torr.

c) Entquaternisierung mit Athanolemin

Zu 200 ml 38,6iger wäsr. Athanoleminlösung (1,23 mol) wird in einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler unter gutem Rühren mit dem KPG-Rührer 87 g (0,25 mol) 4-Brom-2-chlor-N,N,N-trimethylanilinium-hydrogensulfat (aus Schritt a) portionsweise eingetragen. Die Mischung wird auf 140-160 °C erhitzt, noch einmal 10 ml (0,17 mol) Athanolemin hinzugefügt und 30 Min. bei dieser Temp. gehalten. Die freie Base 2b wird mit Wasserdampf aus dem Reaktionskolben übergetrieben und wie oben (Schritt b) aufgearbeitet. Ausb. 42,4 g (72%).

C_8H_9BrClN	Ber. C 40.97	H 3.87	N 5.97
	Br 34.07	Cl 15.12	
(234.5)	Gef. C 40.43	H 3.55	N 6.17
	Br 34.49	Cl 14.30	

Mol.-Masse 232 (massenspektrometr.)

Rf 0.35 (SiO₂/Benzol)

n_{20}^D 1.5917

IR (Film) : 2950, 2840, 2795 (m); 1436 (ss); 1157 (s); 1123 (m); 1173, 1055 (s); 750 (m); 713, 700/cm (s).

PMR (CCl₄) : δ = 7.49 (d, 1 H, $J=11$ Hz, arom. Prot.), 7.28 (d, 1H, $J_1=2.5$ Hz, $J_2=8$ Hz, arom. Prot.), 6.86 (d, 1H, $J=8.5$ Hz, arom. Prot.), 2.73 (s, 6H, CH₃-N).

5.2.1.2. 2-Chlor-4-jod-N,N-dimethylanilin (4b)

Durch Methylieren von 2-Chlor-4-jodanilin (3b) wird die Verbindung 4b in einem 2-Stufen-Verfahren analog der Verbindung 2b dargestellt.

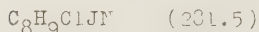
a) Reaktion mit Dimethylsulfat

35.5 g (0.14 mol) 2-Chlor-4-jodanilin werden in 200 ml Wasser in Gegenwart von 94 g Natriumhydrogencarbonat mit 100 ml (1.05 mol) Dimethylsulfat umgesetzt. Es wird ein Rohprodukt 4b erhalten, das ca. 16 Proz. N-Monomethylverbindung enthält. Ausb. 24 g (ca. 41%).

b) LEUCKART-WALLACH-Reaktion

Zu 19 g (ca. 0.07 mol) Rohprodukt 4b in 180 ml 98%iger Ameisensäure werden bei Zimmertemperatur 20 ml (ca. 0.26 mol) 40% Formalinlösung im Verlauf von 1 Std. hinzugegibt. Dabei spaltet sich Jod ab, das sich an den Gefäßwandungen und am Kühler niederschlägt. Es wird die Innentemperatur auf 65-70°C gesteigert und nach 6 Stdn. ist das abgespaltene Jod nahezu quantitativ wieder aufgenommen worden. Es wird wie unter 5.2.1.1. beschrieben aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird durch Eintragen von überschüss. Natriumhydrogensulfit entfärbt und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Ausb. 13 g (66%).

Das NMR-Spektrum weist auf eine Verunreinigung von ca. 5 Proz. 2-Chlor-N,N-dimethylanilin hin. Ein reines Produkt kann nach diesem Verfahren nur durch gaschromatographische Trennung erhalten werden.



Mol.-Masse 281 (massenspektrometr.)

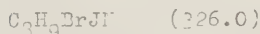
Rf 0.37 (SiO_2 /Benzol)

NMR (CCl_4) : δ = 7.63 (d, 1H, $J=2\text{Hz}$, arom.Prot.), 7.44 (dd, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$, $J_2=2\text{Hz}$, arom.Prot.), 6.69 (d, 1H, $J=8.5\text{Hz}$, arom.Prot.), 2.72 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$).

5.2.1.3. 2-Brom-4-jod-N,N-dimethylanilin (11b)

Weil wegen der relativen Größe des Wirkungsradius vom Bromatom nicht die Gefahr der Bildung der quartären Ammoniumverbindung besteht, wird die Verbindung 11b aus 2-Brom-4-jodanilin (10b) durch Methylieren mit Formaldehyd/Ameisensäure (LEUCKART-WALLACH-Reaktion) in der unter 5.2.1.1. (Teil b) beschriebenen Weise dargestellt.

Zu 23.9 g (0.08 mol) 2-Brom-4-jodanilin in 180 ml 98%iger Ameisensäure werden bei Zimmertemperatur im Verlauf von 1.5 Stdn. 30 ml (ca. 0.4 mol) 40%ige Formalinlösung hinzugeetroft. Es spaltet sich Jod ab, das bei weiterem Rühren bei 70°C nach und nach wieder aufgenommen wird. Nach 6 Stdn. wird die Reaktionsmischung mit Wasser auf ein Volumen von ca. 1.5 Liter verdünnt, durch Eintreten von überschüss. Natriumhydrogensulfit nahezu entfärbt und mehrfach mit Äther extrahiert. Die Ätherische Phase wird gründlich mit Wasser, verd. Natronlauge und nochmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und dem Verdampfen des Äthers i.Vak. hinterbleiben 10.5 g (40%) eines gelblichen Öls, das sich als DC-uneinheitlich erweist. Es wird säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) vorgereinigt und noch zweimal auf präparativen DC-Platten (Kieselgel/Benzol) chromatographiert. Ausb. 4.7 g (18%).



Mol.-Masse 325 (massenspektrometr.)

Rf 0.37 (SiO₂/Benzol)

NMR (CCl₄) : δ = 7.67 (d, 1H, J=2Hz, arom.Prot.), 7.32 (dd, 1H, J₁=8.5Hz, J₂=2Hz, arom.Prot.), 6.97 (d, 1H, J=8.5Hz, arom.Prot.), 2.74 (s, 6H, CH₃-N).

5.2.2. Darstellung der 2.4.6-trihalogenierten
N,N-Dimethylaniline

5.2.2.1. 4-Brom-2,6-dichlor-N,N-dimethylanilin (2c)

51.5 g (0.25 mol) 4-Brom-2,6-dichloranilin werden in einem 1-Liter Dreihalskolben in 400 ml 98%iger Ameisensäure gelöst. Bei gutem Rühren mit dem KPG-Rührer (!) werden 90 ml (ca. 1.2 mol) 40%ige Formalinlösung langsam zutropft (Kohlendioxidentwicklung!), wobei die Innentemperatur langsam auf 115°C erhöht wird. Nach 3 Stdn. wird noch einmal ein Drittel der zuvor zugegebenen Menge an Formalinlösung zutropft.

Das Aufarbeiten der Reaktionsmischung geschieht wie unter 5.2.1.1. (Teil b) angegeben. Bei dieser Reaktion entsteht keine Trimethylammonium-Verbindung von 2c. Die gaschromatographische Untersuchung ergibt einen Reinheitsgrad von 80-97 Proz. Als Bestandteil der Verunreinigungen ^{stoff} nach massenspektrometrischer Kontrolle 2.4.6-Trichlor-N,N-dimethylanilin ($M^+ = 223$) bis zu 7 Proz. auf; der Rest besteht aus N-Monomethyl-Verbdg. und auch aus Anilinderivaten. Ausb. 45-50 g (67-74%).

Für die weitere Verwendung muß die Verbindung 2c durch präparative Gaschromatographie gereinigt werden. Bei der Vakuumdestillation unter Stickstoff tritt auch bei 1 Torr teilweise Zersetzung ein. Sdp. 79-81°C/1 Torr.

$C_9H_7BrCl_2N$	Ber.. C 35.72	H 3.00	N 5.21
	Br 29.71	Cl 26.36	
(269.0)	Gef. C 35.33	H 2.72	N 5.50
	Br 29.78	Cl 25.95	

Mol.-Masse 267 (massenspektrometr.)

Rf 0.58 (SiO_2 /Benzol)

n_{20}^D 1.5886

IR (Film) : 3075, 3075, 3075 (m); 1537, 1437, 1454,
1414 (s); 1369 (m); 1175, 860 (s); 706/cm (ss).

NMR (CCl_4) : δ = 7.44 (s, 2H, arom.Prot.), 2.86 (s, 6H,
 $\text{CH}_3\text{-N}$).

5.1.2.2. 2,6-Dichlor-4-jod-N,N-dimethylanilin (4c)

Bei einer Innentemperatur von $0-5^\circ\text{C}$ werden 4.1 g (0.02 mol) 3,5-Dichlor-4-dimethylamino-anilin in 20 ml halbkonz. Salzsäure unter Rühren mit dem Magnetrührer durch Zutropfen einer Lösung von 1.7 g (0.025 mol) Natriumnitrit in 70 ml Wasser diazotiert. Überschüss. salpetrige Säure wird durch Zugabe von ca. 1 g Harnstoff beseitigt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und einer gut gerührten Lösung von 20 g (0.13 mol) Natriumjodid in 60 ml Wasser zugefügt (Stickstoffentwicklung!). Nach 20 Min. wird zur Vervollständigung der Reaktion auf $60-70^\circ\text{C}$ erhitzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr beobachtet wird. Es wird durch Eintragen von Natriumhydrogensulfit entfärbt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und Verdampfen des Äthers i.Vak. wird ein gelbliches Öl erhalten, das nach gaschromatographischer und massenspektrometrischer Analyse noch 8 Proz. der Ausgangsverbindung und 11 Proz. 2,6-Dichlor-N,N-dimethylanilin enthält. Ausb. 3.8 g (ca. 50%).

Das Produkt 4c ist nicht so für die metallorganische Synthese geeignet. Eine Reinigung durch präparative Gaschromatographie ist nur bei größeren Mengen an Substanz sinnvoll.



Mol.-Masse 315 (massenspektrometr.)

Rf 0.57 ($\text{SiO}_2/\text{Benzol}$)

NMR (CCl_4) : δ = 7.52 (s, 2H, arom.Prot.), 2.83 (s, 6H,
 $\text{CH}_3\text{-N}$).

5.2.2.3. 2.6-Dibrom-4-jod-N,N-dimethylanilin (11c)

Beim Zutropfen von 50 ml (ca. 0.67 mol) 40%iger Formalinlösung zu einer gut gerührten Suspension von 34.4 g (0.09 mol) 2.6-Dibrom-4-jodanilin in 400 ml 84%iger Ameisensäure entwickelt sich Kohlendioxid. Beim Erwärmen auf ca. 85°C färbt sich die Reaktionsmischung braun: Jod verdampft und schlägt sich an den Gefäßwänden und am Kühler nieder. Die ungelöste Ausgangsverbindung 10c geht langsam in Lösung. Nach 20 min. Rühren bei 100-110°C ist die Kohlendioxidentwicklung beendet und das abgespaltene Jod fast vollständig wieder aufgenommen worden.

Das Aufarbeiten der durch Eintragen von Natriumhydrogensulfit entfärbten Reaktionsmischung geschieht nach Zufügen von 12 ml konz. Bromwasserstoffsäure wie unter 5.2.1.1. (Teil b) angegeben. Ausb. 23.7 g.

Nach der GC-/MS-Untersuchung ist das erhaltene gelbliche Öl im wesentlichen ein Zweikomponentengemisch aus Produkt 11c und Verbindung 9c (2.4.6-Tribrom-N,N-dimethylanilin) im Verhältnis 1 : 2, das durch präparative Gaschromatographie getrennt werden kann.

Durch Vakuumdestillation über eine 20-cm-VIGREUX-Kolonne unter Stickstoff kann keine reine Fraktion der Substanz 11c erhalten werden. Sdp. 115°C/1 Torr.

$C_8H_3Br_2JN$
(404.9)

Ber. C	23.73	H	1.99	N	3.46
Gef. C	23.44	H	1.94	N	3.55

Mol.-Masse 403 (massenspektrometr.)

Rf 0.57 (SiO₂/Benzol)

IR (Film) : 2910, 2865, 2790, 1480, 1445, 1414, 1365, 1167 (ss); 952 (s); 358, 791 (ss); 776 (s); 725/cm (ss).

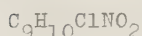
NMR (CCl₄) : δ = 7.81 (s, 2H, arom. Prot.), 2.36 (s, 6H, CH₃-N).

5.2.3. Herstellung der m-chlorierten 4-Dimethylamino-benzoesäuren

5.2.3.1. 2-Chlor-4-dimethylamino-benzoesäure (6b)

Das nach 5.2.7.1. hergestellte GRIGNARD-Reagenz aus dem Bromeromaten 2b wird vom unumgesetzten Magnesium abdekantiert, auf das fünffache Volumen mit absol. Äther verdünnt und langsam einer kräftig gerührten, mit Aceton/Trockeneis gekühlten Suspension von überschüss. fein zerstoßenem Trockeneis in absol. Äther zulaufen gelassen. Das Einlaufrohr darf nicht zu eng sein und muß im Lösungsmittel enden. Es entsteht eine breiige, weiße Salzsuspension. Das Reaktionsgemisch wird aus dem Kältebad entfernt und nach 30 Min. mit überschüss. 20%iger Ammoniumchloridlösung hydrolysiert.

Die ätherische Phase wird mehrmals mit verd. Natronlauge extrahiert. Die vereinigten wäßr. Phasen werden mit Salzsäure vorsichtig auf einen pH-Wert von ca. 3 gebracht, wobei die Carbonsäure 6b als weißer, flockiger Niederschlag ausfällt. Um sie von den anorganischen Salzen weitgehend zu befreien, wird die Carbonsäure 6b mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und Verdampfen des Äthers i.Vak. ist die Rohausbeute 1.65 g (27%). Umkristallisation aus wenig Äthanol. Schmp. 173°C (Lit. 173-174°C).



Ber. C 54.15 H 5.05 N 7.02

Cl 17.76

(199.6)

Gef. C 54.27 H 5.22 N 7.03

Cl 17.56

Mol.-Masse 199 (massenspektrometr.)

IR (KBr) : 2930, 2882, 2850, 1666, 1597, 1429, 1346, 1310
1263 (ss); 1135, 952, 772/cm (s).

NMR (CDCl_3) : δ = 9.54 (m, 1H, COOH), 8.16 (d, 1H, $J=2\text{Hz}$, arom.Hrot.), 8.00 (dd, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$, $J_2=2\text{Hz}$, arom.Hrot.), 7.07 (d, 1H, $J=2.5\text{Hz}$, arom.Hrot.), 2.96 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$).

5.2.3.2. 3,5-Dichlor-4-dimethylamino-benzoesäure (6c)

In einem 500-ml-Dreihalskolben wird bei -60°C nach 5.2.6.3. aus 15 ml (ca. 84 mmol) der Substanz 2c eine Aryllithiumlösung in absol. Äther hergestellt (dreifacher Ansatz). 1 Min. nach dem Ende der Metallierungsreaktion wird durch Zugabe von absol. Äther auf ein Volumen von ca. 400 ml verdünnt und der Stickstoffstrom auf Kohlendioxid umgeschaltet. Es wird in schnellem Strom durch eine Glasfritte ca. 2.5 Liter Kohlendioxid durch die Reaktionslösung geleitet, wobei eine weißliche Suspension entsteht, die anschließend vorsichtig mit Wasser hydrolysiert wird. Wegen schlechter Phasentrennung wird Chloroform zugesetzt. Aus den vereinigten wäsr. Phasen wird nach Ansäuern mit Salzsäure die Carbonsäure 6c isoliert. Ausb. 11 g (56%). Umkristallisation aus Äthanol. Schmp. 145°C (Lit. $144-7^{\circ}\text{C}$).



Ber. C 46.18 H 3.88 N 5.98

Cl 30.00

(234.1)

Gef. C 46.51 H 3.96 N 5.90

Cl 29.96

Mol.-Masse 233 (massenspektrometr.)

IR (KBr) : 3440, 2925, 2895, 2805 (s); 1688 (ss); 1591 (s); 1412 (ss); 1387 (s); 1284 (ss); 807, 739/cm (s).

NMR (CDCl_3) : δ = 10.81 (s, 1H, COOH), 8.03 (s, 2H, arom. Prot.), 2.97 (s, 6H, CH_3 -N).

5. . . . Herstellung der m-chlorierten 4-Dimethylamino-
benzoesäure-ester

5. .4.1. 3-Chlor-4-dimethylamino-benzoesäure-äthylester
(3b)

50 g (0.26 mol) 4-Dimethylamino-benzoesäure-äthylester werden in 100 ml Eisessig gelöst und unter Rühren bei Zimmertemperatur 185 ml (ca. 0.99 mol Chlor) einer ca. 11%igen Chlor-Eisessig-Lösung sehr langsam zutropft. (Die Chlor-Eisessig-Lösung wird durch Einleiten von Chlor in Eisessig hergestellt. Die Gewichtszunahme wird festgestellt.) Nach 4 Std. wird noch 1 Stde. bei 50°C gerührt, anschließend ca. 2 g Natriumsulfit zugesetzt und der Eisessig i.Vak. verdampft. Ausb. 64.5 g. Das gelbliche Öl 8b erweist sich als DC-uneinheitlich (Kieselgel/Benzol).

Das Rohprodukt muß säulenchromatographisch (Kieselgel 30-70 mesh Astm, Merck/Benzol) gereinigt werden: Aus 17 g Rohprodukt werden 9.97 g (44.5 % bzgl. Gesamtansatz) DC-einheitlicher Ester 3b erhalten.

Bei der Vakuumdestillation des Röhrles 3b tritt teilweise Zersetzung ein (Bildung weißer Nebel). Sdp. 136°C bei 2 Torr. Eine Reinigung durch IGC ist ebenfalls wegen Zersetzung der Substanz nicht möglich.



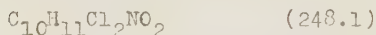
Mol.-Masse 227 (massenspektrometr.)

n_D^{20} 1.5602

NMR (CDCl_3) : δ = 7.97 (d, 1H, $J=2\text{Hz}$, arom.Prot.), 7.82 (dd, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$, $J_2=6.5\text{Hz}$, arom.Prot.), 6.26 (d, 1H, $\tau=0.5$, arom.Prot.), 4.22 (q, 2H, $J=7.3\text{Hz}$, O-CH₂), 2.86 (s, 6H, N-CH₃), 1.36 (t, 3H, $J=7.2\text{Hz}$, CH₃).

5.2.4.2. 3.5-Dichlor-4-dimethylamino-benzoesäure-
methylester (8c-Me)

6.6 g (28.2 mmol) 3.5-Dichlor-4-dimethylamino-benzoesäure werden in 105 ml Methanol/Wasser (20:1) gelöst und bei Zimmertemperatur unter Rühren vorsichtig (Stickstoffentwicklung!) mit überschüss. ätherischer Diazomethanlösung versetzt, bis eine schwache Gelbfärbung bestehen bleibt. Die Lösungsmittel werden i.Vak. verdampft, der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Nach dem Waschen mit verd. Natronlauge und Wasser und dem Trocknen mit Calciumchlorid wird der Ester 8c-Me durch Verdampfen des Benzols i.Vak. gewonnen. Umkristallisation aus Methanol. Schmp. 62 °C. Ausb. 3.29 g (47%).



Mol.-Masse 247 (massenspektrometr.)

NMR (CDCl_3) : δ = 8.02 (s, 2H, arom.Prot.), 3.91 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 2.94 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$).

5.2.4.3. 3.5-Dichlor-4-dimethylamino-benzoesäure-
äthylester (8c-Et)

Zu 14.0 g (59.8 mmol) 4-Amino-3.5-dichlor-benzoesäure-äthylester in 80 ml Ameisensäure werden bei 80°C unter gutem Rühren 18 ml (ca. 240 mmol) 40%ige Formalinlösung langsam zugetropft (Kohlendioxidentwicklung!). Nach 2 Stdn. wird noch einmal die Hälfte der zuvor zugegebenen Menge an Formalinlösung zugegeben und die Innentemperatur auf ca. 110°C erhöht.

Nach 2 Stdn. werden überschüss. Formalinlösung und Ameisensäure i.Vak. weitgehend entfernt. Der Rückstand wird mit Chloroform ausgezogen, die Lösung filtriert, mit verd. Natronlauge und Wasser gründlich gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet. Rohausbeute nach Verdampfen des Chloroform: 3.07 g (51%). Umkristallisation aus Ethanol. Schmp. 52-54°C.



Mol.-Masse 261 (massenspektrometr.)

Rf 0.42 ($\text{SiO}_2/\text{Benzol}$)

NMR (CCl_4) : δ = 7.88 (s, 2H, arom.Prot.), 4.35 (q, 2H, $J=7.3\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.94 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 1.38 (t, 3H, $J=7.3\text{Hz}$, CH_3).

5.2.5. Darstellung m-chlorierter Benzophenone mit einer bzw. zwei p-Dimethylamino-Gruppen

5.2.5.1. 3-Chlor-4-dimethylamino-benzophenon (15b)

Das Benzophenon 15b wird analog 5.2.4.1. durch vorsichtiges Chlorieren von 19.0 g (84.3 mmol) 4-Dimethylamino-benzophenon in 250 ml Eisessig und 5 ml Wasser mit 80 ml (ca. 106 mmol Chlor) einer ca. 9%igen Chlor-Eisessig-Lösung hergestellt. Das Rohprodukt wird ebenfalls säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) gereinigt. Umkristallisation aus Äthanol. Schmp. 60°C .
Reinausb. 7.62 g (35%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}$	Ber.	C 69.36	H 5.43	N 5.39
		Cl 12.65		
(259.7)	Gef.	C 69.41	H 5.54	N 5.54
		Cl 13.39		

Mol.-Masse 259 (massenspektrometr.)

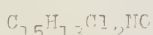
Rf 0.79 ($\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{-Hexan-Äthanol}$ 5:1); 0.36 ($\text{SiO}_2/\text{Benzol}$)

IR (KBr) : 2950, 2875, 2840 (m); 1652, 1594 (ss); 1333, 1321 (s); 1287, 1258 (ss); 1145, 970, 720/cm(s).

NMR (CCl_4) : δ = 7.79 (d, 1H, $J=2\text{Hz}$, arom.Prot.), 7.85-7.40 (m, 5H, arom.Prot.), 7.57 (dd, 1H, $J_1=8.5\text{Hz}$, $J_2=2\text{Hz}$, arom.Prot.), 6.96 (d, 1H, $J=8.5\text{Hz}$, arom.Prot.), 2.88 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$).

5.2.5.2. 3,5-Dichlor-4-dimethylamino-benzophenon (15c)

Das Benzophenon 15c wird analog 5.2.4.1. durch vorsichtiger Chlorieren von 20.5g (0.1 mol) 4-Dimethylamino-benzophenon in 250 ml Eisessig mit 150 ml (ca. 0.2 mol) einer ca. 9%igen Chlor-Eisessig-Lösung hergestellt. Das Rohprodukt enthält hauptsächlich die Benzophenone 15b und 15c. Es wird säulenchromatisch (Kieselgel/Benzol) gereinigt. Umkristallisation aus Äthanol. Schmp. 74°C. Reinausb. 6.2 g (22%).



Ber. C 61.24 H 4.45 N 4.76
Cl 24.10

(294.2)

Gef. C 61.47 H 4.60 N 4.60
Cl

Mol.-Masse 294 (massenspektrometr.)

Rf 0.37 (Al_2O_3 /n-Hexan-Äthanol 5:1); 0.79 (SiO_2 /Benzol)

IR (KBr) : 2918, 2870, 2795 (m); 1658 (ss); 1580 (s);
1382, 1275 (ss); 1182, 983, 803, 721/cm(s).

NMR (CCl_4) : = 7.72 (s, 2H, arom.Prot.), 7.95-7.45 (m,
5H, arom.Prot.), 2.98 (s, 6H, CH_3 -N).

5.2.5.3. Bis-[3,5-dichlor-4-dimethylamino]-benzophenon (16f)

In eine Lösung von 26.8 g (99.9 mmol) MICHLERS Keton in 150 ml Chloroform wird unter Biskühlung 6 Stdn. langsam Chlor eingeleitet. Dabei fällt ein Hydrochlorid von 16f in Form von hellen Nadeln aus. Es wird abgesaugt, gut abgepreßt und mit wenig kaltem Chloroform gewaschen. Trocknen bei 90°C. Ausb. 24.0 g (50%).

Durch Einengen der Mutterlauge kann die Ausbeute erhöht werden.

x) Für die Darstellung sei Herrn stud. rer. nat.
Felix gedankt.

Die fest weiße Substanz wird in wenig warmen Wasser suspendiert und portionsweise Überschuss. kräftig gerührter ca. 20%iger Metronlauge unter Eiskühlung zugesetzt, wobei das freie Benzophenon ausfällt. Trocknen über Kaliumhydroxid bei 50°C und 12 Torr. Ausb. 15.3 g (37%). Schmp. 97°C (aus Äthanol).

$C_{17}H_{16}Cl_4N_2O$	Ber.	C 50.28	H 3.97	N 6.90
		Cl 34.92		
(406.1)	Gef.	C 50.60	H 4.09	N 7.00
		Cl 34.90		

Mol.-Masse 404 (massenspektrometr.)

Rf 0.90 (Al_2O_3 /n-Hexan-Äthanol 5:1)

IR (KBr) : 2930, 2885, 2705 (m); 1655, 1584, 1385, 1260 (ss); 1184, 955, 806 (s); 762/cm (ss).

NMR (CCl_4) : δ = 7.71 (s, 4H, arom.Prot.), 3.02 (s, 12H, CH_3 -N).

5.2.6. Die butyllithiumorganische Synthese

Halogen-Lithium-Austauschreaktionen verlaufen exotherm und in polaren Lösungsmitteln auch bei tiefen Temperaturen außerordentlich rasch. Darum muß bei mehrfach halogenierten Aromaten stets in hoher Verdünnung gearbeitet werden (Explosionsgefahr!).

5.1.6.1. Umsetzung von N,N-Dimethylanilin mit Halogen
der gleichen Art

Zu 10 ml N,N-Dimethyl-2.4.6-tribromanilin bzw. N,N-Dimethyl-2.4.6-trijodanilin in 50 ml absol. Äther werden unter Rühren mit dem Magnetrührer bei -30°C (Methanol-Trockeneis-Kältebad) in einer trockenen Stickstoffatmosphäre 6 ml (10.2 mmol) einer ca. 1.7 M Ätherischen n-Butyllithiumlösung in 20 ml absol. Äther zugetropft. Die Lösung färbt sich orangegelb.

Nach dem Erwärmen auf ca. 0°C werden 20 ml Reaktionslösung mit einer Pipette entnommen, auf überschüss. fein zerstoßenes Trockeneis in absol. Äther gegossen und getrennt analog der Hauptmenge wie nachfolgend beschrieben aufgearbeitet.

Beim Zusatz von 2 ml (24.8 mmol) Diäthylcarbonat in 30 ml absol. Äther an der Hauptmenge der Reaktionslösung schlägt die Farbe nach Gelbbraun um. Bei Zimmertemperatur wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser hydrolysiert, die Ätherische Phase abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers und von überschüss. Diäthylcarbonat i.Vak. hinterbleibt eine gelbe, viskose Masse, aus der nach Behandeln mit Äthanol (oder Petroläther) die Hauptkomponente, Triphenylmethanole vom Typ 21 - bisweilen erst nach Konsten - auskristallisiert. Umkristallisation aus Äthanol. Trocknen bei $50^{\circ}\text{C}/12$ Torr über Kaliumhydroxid. Ausb. 15-20%.

Das Aufarbeiten der Ätherischen Phase der abgetrennten Reaktion mit Trockeneis führt zu den identischen Triphenylmethanolen 21. Aus den alkalischen wässr. Phasen kann durch vorsichtiges Ansäuern mit verd. Salzsäure keine Spur von Carbonsäuren ausgefällt werden!

$C_{15}H_{26}Br-N_3O$	Ber. C 34.70 H 4.02 N 4.37
	Br 55.56
(963.0)	Gef. C 34.70 H 2.65 N 5.08
	Br 55.30

Mol.-Masse 364 (kryoskop. in Benzol)

Schmp. 162°C

IR (KBr) : 2910, 2865, 2798 (m); 1486, 1445 (s); 1410 (ss); 1164 (s); 1050 (ss); 957 (m); 868, 792 (ss); 777/cm (m).

NMR (CCl_4) : δ = 7.68 (d, 3H, J=2Hz, arom.Prot.), 7.17 (d, 3H, J=2Hz, arom.Prot.), 2.17 (s, 18H, CH_3-N). Alkohol. Protonsignal ist verdeckt.

$C_{25}H_{25}J_6N_3O$	Ber. C 26.23 H 2.20 N 3.67
	J 66.51
(1145.0)	Gef. C 25.97 H 1.98 N 3.38
	J 67.20

Mol.-Masse 675 (kryoskop. in Benzol)

Schmp. 212°C

IR (KBr) : 2900, 2855, 2790, 1515 (m); 1480, 1445 (s); 1405 (ss); 1163, 1032 (s); 871 (ss); 764, 658/cm (s).

NMR (CCl_4) : δ = 8.16 (d, 3H, J=2Hz, arom.Prot.), 7.35 (d, 3H, J=2Hz, arom.Prot.), 2.65 (s, 18H, CH_3-N). Alkohol. Protonsignal ist verdeckt.

5.2.6.3. Herstellung der Aryllithiumlösungen aus den Bromaromaten 2a-c

Es wird folgende Apparatur aus gut ausgeheizten Glasschliffgeräten aufgebaut: Ein 250-ml-Vierhalskolben trägt zwei Tropftrichter mit Druckausgleich, die durch Trockenrohre mit Calciumchlorid verschlossen werden. Ein Gaseinleitungsrohr reicht bis an den Boden des Reaktionsgefäßes. Die vierte Öffnung dient zum Beschicken der Apparatur mit der Ausgangsverbindung. Es wird ein Aceton-Trockeneis-Kältebad vorbereitet.

Die angegebenen relativ hohen Verdünnungen der Reagenzlösungen sollten unbedingt eingehalten werden (Explosionsgefahr!).

Eine Lösung von 28.0 mmol der Bromaromaten 2a-c in 50 ml absol. Äther wird in der beschriebenen Apparatur sorgfältig auf mind. -50°C gekühlt. (Die Verbindungen 2b und 2c werden dem vorgelegten Lösungsmittel mit einer Fortuna-Pipette zugesetzt; die Dichte beider Flüssigkeiten beträgt ca. 1.5 g/ml.) Es wird 10 Min. trockener Stickstoff durch die Lösung geleitet. Unter gutem Durchmischen der Reaktionslösung wird im Verlauf von 2 Min. 50 ml einer Lösung aus 15 ml 1.75 M (ca. 24 mmol) n-hexanisches Butyllithium und 35 ml absol. Äther hinzugegetropft. Die Lösung färbt sich schlegartig gelborange.

Das Aryllithium-Reagenz muß rasch weiterverarbeitet werden (Zusatz der Carbonylkomponenten aus dem zweiten Tropftrichter!).

5.2.6.4. Synthese der Triphenylmethanole

In die auf ca. -50°C gekühlte nach 5.2.6.3. hergestellte Aryllithiumlösung (ca. 28 mmol) wird bei Durchleiten eines trockenen Stickstoffstromes zügig die entsprechende Carbonylkomponente zusetztropft:

A. Symmetrische Triphenylmethanole

Der Zusatz von 1 ml (82.5 mmol) Diäthylcarbonat verdünnt mit 10 ml absol. Äther führt unter Farbumschlag nach Gelb zu den Lithiumcarbinolaten der symmetrischen Verbindungen 19a, 19g, 19j.

Die symmetrischen Verbödg. können ebenfalls auf den nachfolgenden Wegen erhalten werden.

B. Halbsymmetrische Triphenylmethanole

Der Zusatz von 14 mmol (Molverhältnis zur vorgelegten Aryllithiumlösung 1:2) Benzoesäureäthylester verdünnt mit 15 ml absol. Äther bzw. der Zusatz der Benzoesäureester 8a-c verdünnt mit 30 ml absol. Tetrahydrofuran führt unter Farbumschlag nach Gelbbraun zu den Lithiumcarbinolaten der halbsymmetrischen Verbindungen 17a, 17d, 17f bzw. 19b-f, 19h und 19i.

Durch Zusatz von 16 mmol(!) MICHLERS KETON 16a bzw. 16f gelöst in 75 ml absol. Benzol werden die Lithiumcarbinolate der Verbödg. 19b, 19c, 19f und 19i ebenfalls erhalten. Neben dem Farbumschlag wird zunächst das Ausfällen von Benzol beobachtet, das beim Erwärmen nach und nach wieder in Lösung geht. Es ist wichtig, die Ketonkomponente im Unterschuß reagieren zu lassen, da unumgesetzte Ketone aus dem Reaktionsgemisch kaum mehr abgetrennt werden können.

C. Unsymmetrische Triphenylmethanole

Der Zusatz von 16 mmol(!) der Benzophenone 15a-c gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran führt unter Farbumschlag nach Gelb bis Braun zu den Lithiumcarbinolaten der unsymmetrischen Verbindungen 17b, 17c, 17e.

Die nach A - C erhaltenen Lithiumcarbinolatlösungen werden durch vorsichtigen Zusatz von Wasser bei 0-10°C hydrolysiert und gründlich mit verd. Natronlauge gewaschen. Die organische Phase wird nach Verdampfen der Lösungsmittel i.Vak. einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bei der die nicht wasserdampf-flüchtigen Triphenylmethanole im Destillierkolben als gelber, viskoser - bisweilen auch fester - Rückstand erhalten werden. Mehrfache Umkristallisation aus Methanol/Wasser bei Zusatz von 0.1-0.3 ml konz. Ammoniak. Waschen mit wenig eiskaltem Äthanol bzw. Aceton. Trocknen bei 50°C/12 Torr über Kaliumhydroxid. Ausb. bis 91%.

Sehr oft kristallisieren die Triphenylmethanole nicht aus. Kristallisationsversuche aus Benzol, Petroläther, Nigroin, n-Hexan, Essigester und Gemischen dieser Lösungsmittel miteinander oder mit Methanol bzw. Äthanol sind in der Regel erfolglos, wenn Vorversuche aus Methanol- bzw. Äthanol-Essigester-Gemischen scheiterten.

Erfolgreich konnte bei den Verbdg. 17d und 17e eine Säulenchromatische bzw. PSC-Trennung (Mischelcel/Diacetyl) durchgeführt werden. Bei der Verbdg. 19i führte das Auskochen mit halbkonz. Salzsäure in Gegenwart von Aktivkohle zum Erfolg.

Verf. G.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
			C	H	N	Cl
<u>19 e</u>	110	$C_{25}H_{31}N_3O$ (389.5)				
<u>19 b</u>	112	$C_{26}H_{30}ClN_3O$ (424.0)	Ber. 70.82 Gef. 70.62	7.12 7.14	9.81 9.59	8.36 8.37
<u>19 c</u>	123	$C_{25}H_{29}Cl_2N_3O$ (458.4)	Ber. 65.50 Gef. 65.70	6.28 6.19	9.17 9.01	15.47 15.17
<u>19 d</u>	94-5	$C_{25}H_{29}Cl_2N_3O$ (458.4)	Ber. 65.50 Gef. 65.57	6.28 6.59	9.17 9.11	15.47 15.18
<u>19 f</u>	122	$C_{25}H_{27}Cl_4N_3O$ (527.3)	Ber. 56.94 Gef. 57.23	5.16 5.42	7.27 7.66	26.89 26.91
<u>19 g</u>	120	$C_{25}H_{23}Cl_3N_3O$ (472.9)	Ber. 60.92 Gef. 61.02	5.75 5.81	8.53 8.20	21.58 21.31
<u>19 h</u>	121	$C_{25}H_{27}Cl_4N_3O$ (527.3)	Ber. 56.94 Gef. 56.31	5.16 5.00	7.97 7.72	26.89 26.74
<u>19 i</u>	117	$C_{25}H_{26}Cl_5N_3O$ (561.8)	Ber. 52.45 Gef. 52.74	4.67 4.26	7.43 7.16	31.55 31.56
<u>19 j</u>	125	$C_{25}H_{25}Cl_6N_3O$ (596.2)	Ber. 50.36 Gef. 50.52	4.22 4.19	7.05 7.07	35.68 35.68
<u>17 a</u>	121-3	$C_{23}H_{26}N_2O$ (346.5)				
<u>17 b</u>	107	$C_{23}H_{25}ClN_2O$ (330.9)	Ber. 72.52 Gef. 72.41	6.62 6.64	7.25 7.20	9.31 9.18
<u>17 c</u>		$C_{23}H_{24}Cl_2N_2O$ (415.4)	Ber. 66.51 Gef.	5.82	6.74	17.07
<u>17 d</u>	105	$C_{23}H_{24}Cl_2N_2O$ (415.4)	Ber. 66.51 Gef. 66.84	5.82 5.90	6.74 6.51	17.07 17.17
<u>17 e</u>		$C_{23}H_{23}Cl_3N_2O$ (449.8)	Ber. 61.42 Gef.	5.15	6.23	23.65
<u>17 f</u>		$C_{23}H_{22}Cl_4N_2O$ (484.3)	Ber. 57.05 Gef.	4.58	5.78	29.28

19 a :

Rf 0.832 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol}$ 5:1)

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 589$ (5.08);
(Schwefelsäure): 431.5 (4.56).

NMR (CCl_4) : $\delta = 6.99$ (d, 6H, $J=9\text{Hz}$, arom. Prot.), 6.50 (d, 6H, $J=9\text{Hz}$, arom. Prot.), 2.88 (s, 18H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.15 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : $m/e = 389$ (60%, M^+), 372 (100%), 269 (59%),
148 (55%).

19 b :

Rf 0.659 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol}$ 5:1)

IR (KBr) : 2900, 2820 (m); 1595 (ss); 1532 (s); 1375,
1322, 1288 (ss); 1235 (s); 1175 (ss); 1068 (m);
939, 834, 772/cm (s).

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 613$ (4.99);
(Schwefelsäure): 424.0 (4.54).

NMR (CCl_4) : $\delta = 6.96$ (d, 4H, $J=9\text{Hz}$, arom. Prot.), 6.48 (d, 4H, $J=9\text{Hz}$, arom. Prot.), 7.23 (d, 1H, $J=2\text{Hz}$, arom. Prot.), 7.05-6.90 (m, 1H, arom. Prot.), 6.77 (d, 1H, $J=8\text{Hz}$, arom. Prot.), 2.85 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.72 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.40 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : $m/e = 423$ (41%, M^+), 406 (67%), 269 (59%),
148 (99%).

19 c :

Rf 0.711 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol}$ 5:1)

IR (KBr) : 2875, 2790 (m); 1611, 1516 (ss); 1354, 1196,
948, 817, 790/cm (s).

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 631$ (4.95), 530 sh (4.25);
(Schwefelsäure): 420.5 (4.53).

NMR (CCl_4) : $\delta = 6.98$ (d, 4H, $J=9\text{Hz}$, arom. Prot.), 6.51 (d, 4H, $J=9\text{Hz}$, arom. Prot.), 7.15 (s, 2H, arom. Prot.), 2.89 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.87 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.43 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : $m/e = 457$ (51%, M^+), 440 (40%), 269 (100%),
148 (63%).

19 d :

Rf 0.653 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol}$ 5:1)

IR (KBr) : 2945, 2835, 2790 (m); 1614, 1495 (ss); 1328,
1195 (s); 1170 (ss); 1145, 1055, 952, 825/cm (s).

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 617 (4.89)$;

(Schwefelsäure): 419.0 (4.52).

NMR (CCl_4) : $\delta = 6.95$ (d, 2H, $J=9\text{Hz}$, arom.Prot.), 6.49 (d, 2H,
 $J=9\text{Hz}$, arom.Prot.), 7.24 (d, 2H, $J=2\text{Hz}$, arom.
Prot.), 7.00-6.85 (m, 2H, arom.Prot.), 6.80
(d, 2H, $J=8\text{Hz}$, arom.Prot.), 2.87 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$),
2.74 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.48 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : m/e = 457 (24%, M^+), 440 (22%), 303 (100%),
182 (51%), 148 (69%).

19 f :

Rf 0.734 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol}$ 5:1)

IR (KBr) : 2925, 2885, 2865, 2700 (m); 1615 (ss); 1520,
1428, 1380, 1198, 1190 (s); 955 (m); 800 (ss);
768/cm (s).

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 566 (4.40)$;

(Schwefelsäure): 410.0 (4.20).

NMR (CCl_4) : $\delta = 6.93$ (d, 2H, $J=9\text{Hz}$, arom.Prot.), 6.55 (d, 2H,
 $J=9\text{Hz}$, arom.Prot.), 7.17 (s, 4H, arom.Prot.),
2.94 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.90 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.36
(m, 1H, OH).

MS (70eV) : m/e = 525 (49%, M^+), 508 (23%) 337 (100%).

19 g :

Rf 0.647 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol}$ 5:1)

IR (KBr) : 2950, 2835, 2785 (m); 1605 (s); 1495 (ss);
1325, 1170, 1145, 1055, 952, 828, 688/cm (s).

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 629 (4.91)$;

(Schwefelsäure): 413.0 (4.30).

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.23$ (d, 3H, $J=2\text{Hz}$, arom.Prot.), 7.00-6.75
(m, 6H, arom.Prot.), 2.76 (s, 18H, $\text{CH}_3\text{-N}$),
2.56 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : m/e = 491 (71%, M^+), 474 (57%), 337 (100%),
182 (99%).

19 h :

Rf 0.699 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol } 5:1$)

IR (KBr) : 2950, 2870, 2835, 2790 (m); 1605 (s); 1498(ss);
1457, 1192, 1172, 1057, 953, 801, 769, 688/cm (s).

VIS (Eisessig) : $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 648 (4.32)$.

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.24$ (d, 2H, $J=2\text{Hz}$, arom.Prot.), 7.00-6.80
(m, 4H, arom.Prot.), 7.14 (s, 2H, arom.Prot.),
2.77 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.89 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.62
(m, 1H, OH).

MS (70eV) : $m/e = 525$ (60%, M^+), 508 (27%), 371 (22%),
337 (95%), 216 (22%), 182 (100%).

19 i :

Rf 0.723 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol } 5:1$)

IR (KBr) : 2925, 2870, 2700 (m); 1494 (ss); 1428 (s);
1383 (ss); 1194 (s); 1058, 952 (m); 803,
768/cm (ss).

VIS (Eisessig) : Keine Absorption.

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.23$ (d, 1H, $J=2\text{Hz}$, arom.Prot.), 7.00-6.80
(m, 2H, arom.Prot.), 7.13 (s, 4H, arom.Prot.),
2.80 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.89 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.53
(m, 1H, OH).

MS (70eV) : $m/e = 559$ (51%, M^+), 542 (19%), 371 (100%),
216 (41%), 182 (50%).

19 j :

Rf 0.740 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol } 5:1$)

IR (KBr) : 2925, 2890, 2870, 2700 (m); 1495, 1428,
1384 (ss); 1190 (s); 1078, 955 (m); 804,
767/cm (ss).

VIS (Eisessig) : Keine Absorption.

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.14$ (s, 6H, aromProt.), 2.92 (s, 18H, $\text{CH}_3\text{-N}$),
2.48 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : $m/e = 593$ (54%, M^+), 405 (65%), 216 (93%).

17 a :

Rf 0.720 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol } 5:1$)

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 623 (5.00), 426 (4.25);$
(Schwefelsäure): 433.5(4.54), 388.5(4.48).

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.16$ (m, 5H, arom.Prot.), 6.97 (d, 4H, J=9Hz, arom.Prot.), 6.51 (d, 4H, J=9Hz, arom.Prot.), 2.86 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.33 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : m/e = 346 (51%, M^+), 329 (71%), 269 (59%), 148 (100%), 105 (48%), 77 (50%).

17 b :

Rf 0.703 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol } 5:1$)

IR (KBr) : 2950, 2870, 2835, 2790 (m); 1616, 1522, 1496 (ss); 1449, 1329, 1204, 1168, 1145, 952, 824, 705, 687/cm (s).

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 623 (4.71), 433 (4.20);$
(Schwefelsäure): 437.0(4.52), 382.5(4.36).

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.17$ (m, 5H, arom.Prot.), 6.95 (d, 2H, J=9Hz, arom.Prot.), 7.22 (d, 1H, J=2Hz, arom.Prot.), 6.88 (dd, 1H, $J_1=8\text{Hz}, J_2=2\text{Hz}$, arom.Prot.), 6.79 (d, 1H, J=8Hz, arom.Prot.), 6.50 (d, 2H, J=9Hz, arom.Prot.), 2.86 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.74 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.36 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : m/e = 380 (100%, M^+), 363 (50%), 303 (93%), 226 (48%), 148 (29%), 105 (37%).

17 c :

Rf 0.743 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol } 5:1$)

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 541 (4.36), 445 (4.23);$
(Schwefelsäure): 443.0(4.11), 379.5(4.04).

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.20$ (m, 5H, arom.Prot.), 6.99 (d, 2H, J=9Hz, arom.Prot.), 6.59 (d, 2H, J=9Hz, arom.Prot.), 7.14 (s, 2H, arom.Prot.), 2.90 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.86 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.43 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : m/e = 414 (69%, M^+), 397 (44%), 337 (49%), 226 (93%), 148 (48%), 105 (100%), 77 (50%).

17 d :

Rf 0.686 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol}$ 5:1)

IR (KBr) : 2950, 2840, 2795 (m); 1603 (s); 1495 (ss);
1447, 1327, 1172, 1146, 1056, 951, 706,
690/cm (s).

VIS (Eisessig): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 642 (4.88), 450 (4.25);$
(Schwefelsäure) 435.0(4.34), 374.0(4.18).

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.18$ (m, 5H, arom.Prot.), 7.22 (d, 2H, $J=2\text{Hz}$,
arom.Prot.), 6.98-6.78 (m, 4H, arom.Prot.),
2.74 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.44 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : $m/e = 414 (43\%, \text{M}^+)$, 397 (30%), 260 (100%),
337 (53%), 105 (98%), 182 (63%), 77 (27%).

17 e :

Rf 0.726 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol}$ 5:1)

VIS (Eisessig): Keine Absorption.

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.23$ (m, 5H, arom.Prot.), 7.22 (d, 1H, $J=2\text{Hz}$,
arom.Prot.), 6.98-6.87 (m, 2H, arom.Prot.),
7.14 (s, 2H, arom.Prot.), 2.88 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$),
2.78 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.46 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : $m/e = 448 (84\%, \text{M}^+)$, 431 (35%), 371 (60%),
216 (44%), 182 (60%), 105 (100%).

17 f :

Rf 0.760 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Hexan-Äthanol}$ 5:1)

VIS (Eisessig) : Keine Absorption.

NMR (CCl_4) : $\delta = 7.25$ (m, 5H, arom.Prot.), 7.14 (s, 4H, arom.
Prot.), 2.88 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.68 (m, 1H, OH).

MS (70eV) : $m/e = 482 (79\%, \text{M}^+)$, 405 (38%), 294 (56%),
216 (51%), 105 (98%), 77 (30%).

5.2.7. Die magnesiumorganische Synthese

Die magnesiumorganische Synthese ist mit den N,N-Dimethylanilinen 2b und 2c nur sehr schwer zu realisieren: Es ist nicht leicht, die Reaktion in Gang zu bringen, die Bildung der metallorganischen Verbindungen verläuft sehr langsam, die erreichten Ausbeuten sind unbefriedigend. Lediglich die Carbonsäure 6b und das symmetrische Triphenylmethanol 19g konnten nach diesem Verfahren analysenrein erhalten werden.

5.2.7.1. 2-Chlor-N,N-dimethylanilin-4-magnesiumbromid in ätherischer Lösung

Durch kurzes Erhitzen mit der freien Flamme von 1.5g (61.7 mmol) Magnesiumspänen in Gegenwart von einem Körnchen Jod werden die Metallspäne in einem 250-ml-Rundkolben angeätzt. Über einen geraden Vorstoß wird trock. Stickstoff durch das Reaktionsgefäß geleitet. Es werden ein Liebigkühler, ein Tropftrichter mit Druckausgleich und ein Trockenrohr mit Calciumchlorid aufgesetzt.

Nach dem Erkalten werden 20 ml absol. Äther aus dem Tropftrichter durch den Kühler hindurch zu den Magnesiumspänen gegeben. Mit einer Pipette werden 0.1 ml Äthylbromid eingebracht, die die Grenzflächen der Magnesiumspäne zusätzlich aktivieren. Lösungsmittel und GRIGNARD-Verbdg. werden mit einer Fortune-Pipette weitgehend entfernt und erneut 20 ml absol. Äther zugetropft. Zur vollständigen Trocknung des Reaktionsgefäßes wird mit einem Magnetrührer kräftig gerührt, anschließend das Lösungsmittel wie zuvor noch einmal ausgetauscht. Zur Erzeugung einer kleinen Konzentration Magnesiumbromid in der Reaktionsmischung wird 1 Tropfen Brom zugegeben und am Rückfluß gekocht, bis die braune Farbe verschwunden ist. Die Lösungsmittelmenge wird auf ca. 50 ml absol. Äther ergänzt.

Aus der im Tropftrichter vorgelegten Lösung von 7.1 g (30.2 mmol) 4-Brom-2-chlor-N,N-dimethylanilin in 25 ml absol. Äther wird die Hälfte rasch zugetropft. Der Äther beginnt zu sieden, und es bildet sich die magnesiumorganische Verbindung aus 2b unter Gelbfärbung der Lösung. Die Reaktion wird durch ein 50°C-warmes Glycerinbad unterstützt und die zweite Hälfte der Reagenzlösung langsam zugetropft. Das Magnesium wird nach und nach verbraucht, es scheidet sich Magnesiumbromid als weißl. Trübung ab. Nach weiterem 1-stäg. Rühren bei 50°C wird abgekühlt und direkt mit überschüss. Carbonylkomponente umgesetzt.

Die Synthese der Carbonsäure 6b ist unter 5.2.3.1. angegeben.

5.2.7.2. Tris-[2-chlor-4-dimethylamino-phenyl]-methanol (19g)

Unter Rühren und Eiskühlung wird in der oben beschriebenen Apparatur das GRIGNARD-Reagenz mit 1 ml (82.5 mmol) Diäthylcarbonat in 25 ml absol. Äther umgesetzt. Die heftige Reaktion bewirkt ein Aufsieden des Äthers, die Farbe der Lösung schließt von Gelb nach Orange um. Nach 5 Min. wird mit 50%iger wäßr. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert (Wasserstoffentwicklung durch unumgesetztes Magnesium!). Es wird rasch die ätherische Phase abgetrennt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser werden Äther und überschüss. Diäthylcarbonat i. Vak. verdampft und der zähe gelbliche Rückstand wasserdampfdestilliert. Im Destillationskolben hinterbleibt das vorgereinigte Triphenylmethanol 19g. Umkristallisation aus Methanol/Wasser (7:1). Ausb. 1.05 g (21%); Schmp. 118-119°C.

Die Substanz 19g wird noch einmal aus Methanol/Wasser (7:1), anschließend aus Petroläther umkristallisiert, mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen und bei 50°C/12 Torr über Kaliumhydroxid getrocknet. Schmp. 120°C.

6. Zusammenfassung

Die Darstellung von m-chlorierten p-Dimethylamino-tritanolen durch metallorganische Reaktionen wird beschrieben. Es werden geeignete Synthesebedingungen angegeben, die eine Reaktionsführung gestatten, bei der kerngebundene Chloratome von den metallorganischen Reagenzien nicht angegriffen werden. Insgesamt wurden 13 neue Verbindungen dieser Substanzklasse hergestellt, davon konnten allerdings drei nicht kristallin erhalten werden.

Nach dem gleichen Verfahren wurden die hexabromierten bzw. hexajodierten o-Dimethylamino-tritanole 21-Br und 21-J synthetisiert.

Zur Realisation dieser Synthesen war es erforderlich, einige bisher unbekannte Ausgangsverbindungen zu synthetisieren.

Es werden Synthesewege von solchen N,N-Dimethylanilinen (2b, 2c, 4b, 4c, 11b, 11c) beschrieben, die zwei bzw. drei kerngebundene Halogenatome enthalten mit der Besonderheit, daß das p-ständige Halogenatom metallorganisch reaktiver ist (d.h. eine höhere Ordnungsnummer hat) als das oder die o-Halogenatome. Für die Reinstdarstellung dieser Verbindungen sind zeitaufwendige präparative gaschromatographische Auftrennungen unabdingbar, da Entmethylierungen, Enthalogenisierungen bzw. Isomerisierungen - die im Verlauf der Herstellung wegen der erzwungenen sterischen Behinderung der Dimethylamino-Gruppe auftreten - nicht vollkommen unterdrückt werden können.

Ferner wird über die Darstellung der m-chlorierten p-Dimethylamino-benzoesäure-äthylester 8b, 8c, der p-Dimethylamino-benzophenone 15b, 15c sowie des tetrachlorierten MICHLERschen Ketons 16f berichtet. Für die literaturbekannten m-chlorierten p-Dimethylamino-benzoesäuren 6b, 6c werden zum ersten Mal metallorga-

nische Synthesen angegeben; aus der Säure 6c ist nach der Diazomethan-Methode der entsprechende Methylester 8c-Me zugänglich.

Da aufeinander folgende Vertreter innerhalb der m-chlorierten Reihen von Kristallviolett-Carbinolbasen 19a-j oder von Malachitgrün-Carbinolbasen 17a-f sich strukturell nur durch ein Chloratom unterscheiden - außerdem strukturisomere Verbindungen existieren können - liefern neben den Elementaranalysen besonders MS- und NMR-spektrometrische Untersuchungen wertvolle Beiträge zur Struktursicherung bei Verbindungen dieser Substanzklasse. Die entwickelten - zwischen Isomeren und Homologen differenzierenden - dünnschichtchromatographischen Untersuchungsbedingungen gestatten zusätzlich eine empfindliche Reinheitsprüfung.

Über vergleichbar ausführliche massenspektrometrische Untersuchungen von (substituierten Dimethylamino-)Tritanolen ist bisher noch nicht in der Literatur berichtet worden. Aus den charakteristischen Isotopenmustern der Molekülpeaks kann sofort die Zahl der in einem Molekül enthaltenen Chlorsubstituenten erkannt werden; aus der Stickstoff-Regel folgt die Zahl der Stickstoffatome. Die im Massenspektrometer ablaufenden Zerfälle und Umlagerungen geben unmißverständlich Auskunft über die Verteilung der Chloratome auf die drei Phenylringe. Von den beiden von McLAFFERTY et al. angegebenen Umlagerungen wird nur eine beobachtet, deren Mechanismus diskutiert wird.

Die detaillierte Auswertung der aromatischen Protonensignale in den kernmagnetischen Resonanzspektren der p-Dimethylamino-tritanole erlaubt das Erkennen der Substitutionstypen (a, b, c) der Phenylringe; auf Grund charakteristischer Aufspaltungsmuster, Integrationshöhen und chemischer Verschiebungen gelingt die Zuordnung aller Signale auch bei Anwesenheit von unterschiedlich

substituierten Phenylringen. Die Beobachtung von tief-feldverschobenen aromatischen und N-Methyl-Protonensignalen in farbigen Lösungen, die aus farblosen Carbinolbasen durch Säurezusatz entstehen, sind ein Beweis für die Einbeziehung der aromatischen Ringe in das Mesomerie-system sp^2 -hybridisierter Farbkationen; durch Vergleichen der NMR-Spektren farbloser Carbinolbasen mit denen ihrer orangefarbenen Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure wird am Beispiel zweier Verbindungen aus der Kristallviolett-Reihe (19d, 19f) gezeigt, daß die Farbige-keit unter diesen Bedingungen ausschließlich auf die Existenz viersäuriger Farbkationen zurückzuführen ist, die dem (unsubstituierten) Tritylkation strukturell ver-wandt sind (Ausschaltung des Mesomerie-Effektes der Dimethylamino-Gruppen durch Quaternisierung der Stick-stoffatome).

Monokationen bzw. höherprotonierte Farbkationen sind - nach den bisherigen Erfahrungen - aus den m-chlorierten p-Dimethylamino-tritanolen nicht in allen Fällen zugäng-lich: So bilden die Carbinolbasen 19i, 19j, 17e, 17f in trockenem Eisessig, Eisessig-Pyridin- bzw. Ameisensäure-Pyridin-Gemischen überhaupt keine Farbkationen; ebenso bilden die gleichen Carbinolbasen einschließlich der Verbindung 19h in konzentrierter Schwefelsäure nur solche Farblösungen, die - wahrscheinlich bei gleichzei-tiger Zersetzung - schnell verblassen. Für diese Komplika-tionen muß die Erhöhung der Nucleophilie am Reaktions-zentrum verantwortlich gemacht werden, denn die hohe Zahl der eingeführten Chloratome in den genannten Mole-külen bewirkt nicht nur eine Elektronenverarmung der Phenylringe durch elektronische Effekte (-I-Effekt von Chlor), sondern gleichzeitig durch eine sterische Behin-derung der elektronenliefernden p-Dimethylamino-Gruppen (+M-Effekt). Elektronenverarmung und sterische Behinde-rung beeinträchtigen die Befähigung der Phenylringe zum Ladungsausgleich des Elektronendefizits am Carbenium-

ionenzentrum gebildeter Farbkationen.

Über das Ausmaß der sterischen Behinderung der Dimethylamino-Gruppen durch ein bzw. zwei benachbarte Chloratome können aus den verschiedenen spektrometrischen Untersuchungsmethoden keine quantitativ übereinstimmende Aussagen gezogen werden. So sollte nach massenspektrometrischen Befunden bei dem dichlorierten p-Dimethylamino-phenylrest (Substitutionstyp c) die Bereitschaft, Elektronen zu liefern, bereits kleiner sein als bei dem unsubstituierten Phenylring. Dagegen zeigt der Vergleich der Elektronenanregungsspektren von 20f (Kristallviolett mit zwei Ringen vom Typ c und einem Ring vom Typ a) und von dem Fuchsondimethylimmonium-Kation, daß der Phenylrest c stärker elektronenliefernde Eigenschaften besitzen muß als der Phenylrest Ø. Aus den Verschiebungen der Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenz in den Infrarot-Spektren der m-chlorierten p-Dimethylamino-benzophenonen 15a-c könnte gefolgert werden, daß die Behinderung der Dimethylamino-Gruppe durch Einführen von einem zweiten benachbarten Chloratom kaum noch gesteigert wird; in den kernmagnetischen Resonanzspektren treten Komplikationen durch VAN-DER-WAALS-Effekte auf. Qualitativ wird durch alle Untersuchungsmethoden ein starker resultierender Effekt auf die elektronischen Verhältnisse in den chlorierten Verbindungen gegenüber den nichtchlorierten Verbindungen dokumentiert. Die Diskrepanzen hinsichtlich einer quantitativen Bewertung der sterischen Behinderung mögen darin begründet sein, daß es nicht gelingt, den sterischen Effekt von anderen Effekten (z.B. bevorzugte Ionisierung der Chloratome bei den Massenspektren, elektronische Effekte der Chloratome, Bandenauflösung in Infrarot- und Elektronenanregungsspektren) zu trennen.

Die längstwellige Absorptionsbande in den Elektronenanregungsspektren der Kristallviolette 20a-h wird - eine Ausnahme bildet der Farbstoff 20f - mit dem Substitutionsgrad nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben;

die Chlorsubstitution der m-Positionen wirkt sich in den zweibandigen VIS-Spektren der Malachitgrüne 18a-d verschieden aus, jedoch tritt stets eine bathochrome Verschiebung der sog. Y-Bande ein. Die bathochromen Verschiebungen (d.h. Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen) können erklärt werden durch die vom Carbeniumionenzentrum erzwungene stärkere Einebnung der propellerartig angeordneten Phenylringe, da das Mesomerie-system der Farbkationen durch elektronenziehende und sterische Effekte verarmt ist. Gleichzeitig wird in den Farbstoffspektren eine Verbreiterung der längstwelligen Absorptionsbande gegenüber derjenigen der Grundkörper beobachtet; in den VIS-Spektren der Farbstoffe 20f und 17c ist die ursprüngliche Gestalt der Spektren der Grundkörper nicht mehr erhalten.

Die HMO-Rechnungen ergeben für die Monokationen der Kristallviolett-Reihe qualitativ eine Übereinstimmung (bathochrome Verschiebung durch Chlorsubstitution), zeigen in quantitativer Hinsicht jedoch keine befriedigende Korrelation.

Eine Abweichung von Ergebnissen vergleichbarer Untersuchungen in unserem Arbeitskreis stellt die Tatsache dar, daß zwischen den Wellenzahlen der Absorptionsmaxima im Sichtbaren und dem Substitutionsgrad bei den m-chlorierten Kristallvioletten keinerlei lineare Abhängigkeit besteht; dagegen bewirkt das Einführen von m-Substituenten (Methyl- oder Methoxy-Gruppen) in symmetrische Farbstoffe (Parafuchsin, Kristallviolett, Aurin) annähernd kontinuierliche Verschiebungen in den Elektronenanregungsspektren innerhalb einer homologen Reihe.

Daß die Diskrepanzen zwischen den Erwartungen und den Befunden durch den starken sterischen Effekt entstehen, den die Chloratome zusätzlich auf die Dimethylamino-Gruppen der Monokationen ausüben, wird deutlich durch die Ergebnisse der viersäurigen Farbkationen der Kristallviolett-Reihe; in diesen Carbokationen ist der mesomere

Effekt der ursprünglichen Dimethylamino-Gruppen durch Protonierung blockiert. Es werden zwei praktisch exakt lineare Abhängigkeiten zwischen den Wellenzahlen der charakteristischen Absorptionsbanden und dem Substitutionsgrad beobachtet, die - entsprechend den in der Einführung gegebenen Definitionen - eine homologe Reihe I (überspringende Substitution) und eine homologe Reihe II (paarweise fortlaufende Substitution) repräsentieren. Aus diesen linearen Beziehungen kann errechnet werden, daß der Energieunterschied zwischen Grund- und Anregungszustand bei den viersäurigen Farbkationen der Kristallviolett-Reihe innerhalb der homologen Reihe I (erste Gruppe) um etwa 1 Kcal/Mol je Chloratom vergrößert wird, innerhalb der homologen Reihe II um etwa 1.7 Kcal/Mol je neu hinzukommendes Paar von Chloratomen.

Die Berechtigung der auf systematische Überlegungen von BROSER und HARRER zurückgehenden Ordnung von m-substituierten Triphenylmethyl-Verbindungen in zwei homologe Reihen, von denen erstere in zwei Gruppen mit der gleichen Anzahl von Vertretern zerfallen kann, wird für die m-chlorierten p-Dimethylamino-tritanole noch in zwei weiteren Zusammenhängen experimentell bestätigt.

In den kernmagnetischen Resonanzspektren der Malachitgrüncarbinolbasen 17a-f wird das symmetrische Multiplettsignal der Phenylprotonen durch den Einfluß der Chloratome kontinuierlich tieffeldverschoben: Die Signale der Vertreter der homologen Reihe I erleiden innerhalb der ersten Gruppe eine stärkere und innerhalb der zweiten Gruppe eine schwächere Tieffeldverschiebung als die Vertreter der homologen Reihe II, d.h. bei der Reihe I tritt beim mittleren Glied ein (erwarteter) Knickpunkt auf.

Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen weisen für die Carbinolbasen 19a-j und 17a-f charakteristische Veränderungen der R_F -Werte aus, die der eingeführten Ordnung in homologe und isomere Verbindungen entsprechen.

7. Literaturverzeichnis

- 1) W.Brosch, Z.Naturforsch. 10b, 350 (1955)
- 2) H.A.Staab, Einführung in die theoret. org. Chemie, 4.Aufl., S.333, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966
- 3) H.A.Staab, a.a.O., S.135, S.332
- 4) P.Andersen, Acta chem.scand. 19, 622 (1965)
- 5) H.Kessler, A.Moosmayer, A.Rieker, Tetrahedron 25, 287 (1969)
- 6) K.Heumann, Th.Heidelberg, Ber.dtsch.chem.Ges. 19, 1899 (1886)
V.Villiger, E.Kopetschni, ibid. 45, 2910 (1912)
Casella & Co., siehe Ref. 7)
- 7) Casella & Co., GmbH, Dtsch.Reichs-Pat. 264942;
C. 1913, 1441; Friedländer 11229
- 8) W.Harrer, Habilitationsschrift, S.47, Freie Universität, Berlin 1970
- 9) L.Chalkley, U.S.-Patent 2,325,038 (1944); C.A. 38, 117¹ (1944); U.S.-Patent 2,366,179 (1945); C.A. 39, P1765² (1945); U.S.-Patent 2,441,561 (1948); C.A. 42, P5682f (1948)
- 10) G.Hillmann, E.Kuhlmann, Hoppe-Seyler's Z.physiol. Chem. 331, 109 (1963)
- 11) I.Guareschi, Z.analyt.Chem. 52, 451 (1913)
G.Scheuing, O.Schaaf, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1588 (1923)
P.Rumpf, M.Gillois, Bull.Soc.chim.France 1954, 118
- 12) C.C.Barker, M.H.Bride, G.Hallas, A.Stamp, J.chem. Soc.(London) 1961, 1285
- 13) F.Hoffman-LaRoche & Co., AG, Brit.-Patent 929,254 (1963); C.A. 60, 2827g (1964)

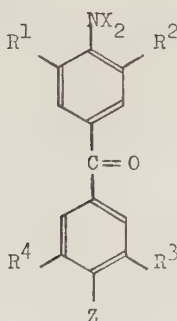
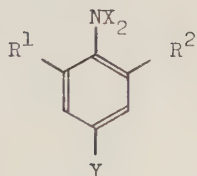
- 14) D.E.Pearson, D.Cowan, J.D.Beckler, J.org.Chemistry 24, 504 (1959), zitiert in: J.March, Advanced Organic Chemistry, S.475, Koogakusha/McGraw-Hill, Tokyo 1968
- 15) W.Brosier, W.Harrer, Z.Naturforsch. 246, 542 (1969)
W.Harrer, siehe Ref. 8) S. 88
- 16) F.D.Chattaway, K.J.P.Orton, Ber.dtsch.chem.Ges. 33, 2398 (1900)
A.Ault, R.Kraig, J.chem.Educ. 43, 213 (1966)
R.M.Roberts, J.C.Gilbert, L.B.Rodewald, A.S.Win-
grove, An Introduction to Modern Organic Chemistry,
S.297, Holt, Rinehart, and Winston, Inc., New-York
1969
- 17) F.B.Dains, T.H.Vaughan, W.M.Janney, J.Amer.chem.
Soc. 40, 933 (1918)
W.Caldwell, E.A.Werner, J.chem.Soc.(London) 91,
246 (1907)
- 18) A.E.Bradfield, K.J.P.Orton, I.C.Roberts, ibid.
1928, 783
G.B.Heisig, J.Amer.chem.Soc. 50, 144 (1928)
- 19) K.Fries, Liebigs Ann.Chem. 346, 190 (1906)
- 20) G.Sachs, L.Leopold, Mh.Chem. 43, 51 (1922)
- 21) F.Effenberger, P.Menzel, Angew.Chem. 83, 535 (1971)
- 22) H.T.Clarke, H.B.Gillespie, S.Z.Weisshaus, J.Amer.
chem.Soc. 55, 4571 (1933)
A.V.Few, J.W.Smith, J.chem.Soc.(London) 1949, 2663
ORGANIKUM, 9.Aufl., S.545, Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1970
- 23) S.Hünig, H.Quast, W.Brenninger, Org.Syntheses 49,
107 (1969)
- 24) ORGANIKUM, a.a.O., S.591, S.578
siehe auch: F.B.Dains et al., Ref. 17)
- 25) G.M.Kosolapoff, J.Amer.chem.Soc. 75, 3596 (1953)
siehe auch: Methoden der organ.Chemie (Houben-Weyl),
4.Aufl., Bd.V/4, S.36, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1960

- 26) A.R.Butler, J.chem.Educ. 48, 508 (1971)
B.Z.Senkowski, G.S.Panson, J.org.Chem. 26, 943
(1961), zitiert in: R.Foster, Organic Charge-
Transfer Complexes, S. 322, Academic Press, London-
New-York 1969
- 27) H.R.Christen, Grundlagen der organ. Chemie, S. 606,
Sauerländer-Diesterweg-Salle, Aarau, Frankfurt a.M.
1970
- 28) W.S.Emerson, F.W.Neumann, T.P.Moundres, J.Amer.
chem.Soc. 63, 972 (1941)
W.S.Emerson, Org.Reactions 5, 301 (1949)
- 29) R.B.Sandin, J.R.Williams, J.Amer.chem.Soc 69, 2747
(1947)
- 30) W.W.Reed, K.J.P.Orton, J.chem.Soc.(London) 91, 1550
(1907)
D.F.Kutepow, D.M.Chochlow, V.L.Tushilkina, Zhur.
Obsheĭ.Khim. 30, 2484 (1960); C.A. 55, 14337g (1961)
- 31) D.F.Kutepow et al., siehe Ref. 30)
- 32) J.J.Sudborough, J.v.Lakhumalani, J.chem.Soc.(London)
111, 45 (1917)
- 33) M.K.Seikel, Org.Syntheses 24, 48 (1944); ibid. Coll.
Vol. III, 262 (1955)
- 34) N.L.Drake, C.M.Eaker, J.A.Garman, K.E.Hamlin jr.,
R.A.Hayes, S.T.Haywood, R.M.Peck, R.K.Preston, J.
Sterling jr., J.O.v.Hook, E.Walton, J.Amer.chem.Soc.
68, 1602 (1946)
- 35) E.E.Ayling, J.H.Gorvin, L.E.Hinkel, J.chem.Soc.
(London) 1942, 755
A.v.Loos, P.E.Verkaide, B.M.Wepster, Recueil Trav.
chim.Pays-Bas 79, 977 (1960); C.A. 55, 11338i (1961)
- 36) ORGANIKUM, a.a.O., S. 578
- 37) ORGANIKUM, a.a.O., S. 583
- 38) J.Houben, R.Freund, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 4819
(1909)
- 39) F.Reverdin, ibid. 40, 3688 (1907)

- 40) B.W.Horrom, U.S.-Patent 3,066,167; C.A. 58, Pl1284e (1963)
B.W.Horrom, Ger.-Patent 1,126,398; C.A. 57, Pl1116f (1962)
- 41) R.R.Holmes, R.P.Bayer, J.Amer.chem.Soc. 82, 3456 (1960)
- 42) D.S.Tarbell, J.W.Wilson, P.E.Fanta, Org.Syntheses 29, 35 (1949)
- 43) ORGANIKUM, a.a.O., S. 600
- 44) C.D.Hurd, C.N.Webb, Org.Syntheses Coll. Vol. I, 217 (1967)
- 45) G.Köbrich, Angew.Chem. 84, 557 (1972)
- 46) M.Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, S. 146, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1973
- 47) L.Bretherick, Chem. and Ind. 1971, 1017, zitiert in: Nachr.Chem.Techn. 19, 366 (1971)
- 48) D.Janzen, Dissertation, S. 28, Freie Universität, Berlin 1975
- 49) W.Harrer, Privatmitteilung
- 50) E.P.Nautrup, Grundpraktikum der organ. Chemie, S. 17, Friedr.Vieweg + Sohn GmbH, Braunschweig 1969
- 51) G.E.Coates, M.L.H.Green, P.Powell, K.Wade, Einführung in die metallorgan. Chemie, S. 61, F.Enke Verlag, Stuttgart 1972
- 52) W.Harrer, siehe Ref. 8), S. 90
- 53) G.E.Coates et al., a.a.O., S. 52
- 54) M.Schlosser, a.a.O., S. 143
- 55) H.J.S.Winkler, H.Winkler, J.Amer.chem.Soc. 88, 964 (1966)
- 56) W.Harrer, H.Kurreck, J.Reusch, W.Gierke, Tetrahedron 31, 625 (1975)
- 57) W.Harrer, siehe Ref. 8), S. 75
- 58) F.W.McLafferty, G.E.v.Lear, R.Kornfeld, J.Amer.chem. Soc. 90, 6240 (1968)

- 59) R.Kornfeld, F.W.McLafferty, Arch.Mass Spectral Data 1970, 352
- 60) A.J.Kresge, R.Kornfeld, T.A.Bryce, F.W.McLafferty, *ibid.* 1970, 364
- 61) K.D.Berlin, R.D.Shupe, Org.Mass Spectr. 2, 447 (1969)
- 62) M.Y.Sheikh, A.M.Duffield, C.Djerassi, *ibid.* 1, 260 (1968)
- 63) M.M.Bursey, J.Amer.chem.Soc. 91, 1861 (1969)
- 64) D.H.Williams, I.Fleming, Spektroskop. Methoden in der organ. Chemie, S. 158, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1968
- 65) K.Biemann, Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications, S. 66, McGraw-Hill, New-York 1962
- 66) M.Zanger, Org.Magn.Res. 4, 1 (1972)
- 67) D.H.Williams, I.Fleming, a.a.O., S. 123
- 68) J.O.Schreck, J.chem.Educ. 48, 103 (1971)
- 69) T.Schaefer, W.F.Reynolds, T.Yonemoto, Can.J.Chem. 41, 4969 (1963), zitiert von: S.Castellano, R.Kostelnik, C.Sun, Tetrahedron Letters 5208 (1967)
- 70) K.-E.Schuster, Diplomarbeit, Freie Universität, Berlin 1970
- 71) E.D.Becker, High Resolution NMR, S. 70, Academic Press, New-York and London 1972
- 72) W.M.Pasika, Tetrahedron 22, 558 (1966)
- 73) ORGANIKUM, a.a.O., S. 329
G.Fraenkel, J.P.Kim, J.Amer.chem.Soc. 88, 4205 (1966)
- 74) N.Fuson, M.L.Josien, E.M.Shelton, *ibid.* 76, 2526 (1954)
- 75) H.A.Staab, a.a.O., S. 280
- 76) Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds (J.G.Graselli), CRC Press, Cleveland, Ohio 1973
- 77) W.Harrer, siehe Ref. 8), S. 134

- 78) C.C.Barker, G.Hallas, A.Stamp, J.chem.Soc.(London) 1960, 3790
- 79) W.Broser, H.Fleischhauer, Z.Naturforsch. 25b, 1389 (1970)
- 80) H.Fleischhauer, Dissertation, S. 27, Freie Universität, Berlin 1969
- 81) H.R.Christen, a.a.O., S. 357
- 82) R.Mang, Diplomarbeit, Diplomarbeit, Freie Universität, Berlin 1959
- 83) B.B.P.Tice, I.Lee, F.H.Kendall, J.Amer.chem.Soc. 85, 335 (1963)
- 84) H.Walba, G.E.K.Branch, ibid. 73, 3347 (1951)
H.Fleischhauer, Diplomarbeit, S. 22, Freie Universität, Berlin 1966
- 85) P.Rumpf, M.Gillois, Bull.Soc.Chim.France 1954, 118
- 86) G.E.K.Branch, B.M.Tolbert, J.Amer.chem.Soc. 71, 781 (1949)
- 87) P.A.Straub, HMO-Rechenprogramm, angegeben in:
E.Heilbronner, H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. III, S. 191, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970
- 88) R.Hoffmann, R.Bissell, D.G.Farnum, J.phys.Chem. 73, 1789 (1969)



1: $X=H$; $Y=Br$; $R^n=H$ od. Cl

2: $X=CH_3$; $Y=Br$; R^n wie 1

3: $X=H$; $Y=J$; R^n wie 1

4: $X=CH_3$; $Y=J$; R^n wie 1

5: $X=H$; $Y=COOH$; R^n wie 1

6: $X=CH_3$; $Y=COOH$; R^n wie 1

7: $X=H$; $Y=COOC_2H_5$ od. $COOCH_3$; R^n wie 1

8: $X=CH_3$; $Y=COOC_2H_5$ od. $COOCH_3$; R^n wie 1

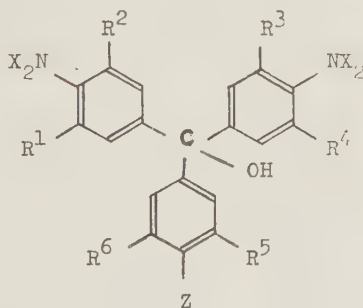
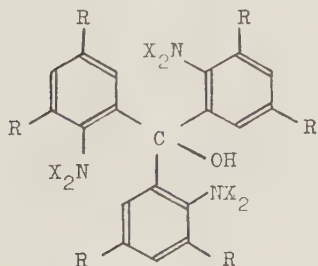
9: $X=CH_3$; $Y=Br$; $R^n=H$ od. Br

10: $X=H$; $Y=J$; R^n wie 9

11: $X=CH_3$; $Y=J$; R^n wie 9

12: $X=H$; $Y=J$; $R^n=H$ od. J

13: $X=CH_3$; $Y=J$; R^n wie 12



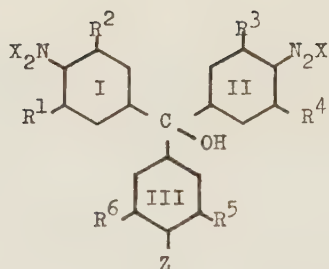
17: $X=CH_3$; $Z=H$; $R^n=H$ od. Cl

18: Monoketon zu 17

19: $X=CH_3$; $Z=NX_2$; R^n wie 17

20: Monoketon zu 19

21: $X=CH_3$; $R=Br$ od. J



17a - 17f : $X=CH_3$; $Z=H$; $R^n=H$ oder Cl

19a - 19j : $X=CH_3$; $Z=NX_2$; R^n wie 17

R-Schlüssel

Kurz- bez.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
a						
b	+					
c	+	+				
d	+		+			
e	+	+	+			
f	+	+	+	+		
g	+		+		+	
h	+	+	+		+	
i	+	+	+	+	+	
j	+	+	+	+	+	+
	Anilin- kern I		Anilin- kern II		Anilin- kern III	

+ im R-Schlüssel bedeutet: $R^n = Hal$; Leerstelle im R-Schlüssel bedeutet $R^n = H$ oder R^n tritt in der betreffenden Verbindung nicht auf.

Lebenslauf

Am 5.12.1939 wurde ich, Max-Georg Kühl, als zweites Kind von vier Kindern des Assessors Alfred Kühl und seiner Ehefrau Käthe, geb. Maurer in Berlin geboren.

1945 wurde ich in die 4.Volksschule im Wedding von Berlin eingeschult, wechselte 1950 über ins Französische Gymnasium Berlin, wo ich 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Anschließend war ich 17 Wochen Praktikant bei der Firma Siemens&Halske, um im WS 1959/60 an der Technischen Universität Berlin mit dem Fach Elektrotechnik immatrikuliert zu werden. Im SS 1960 wechselte ich zur Freien Universität Berlin über und begann mit dem Chemiestudium.

Die Diplomvorprüfung in Chemie legte ich am 20.4.1964 ab, die Diplomhauptprüfung im SS 1968.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Broser fertigte ich im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin meine Diplomarbeit "Darstellung einiger m-methylierter Parafuchsine" im Verlaufe des WS 1968/69 an. Im Sommer 1969 nahm ich die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

Von August 1968 bis März 1969 war ich als studentische Hilfskraft und Tutor, von April 1969 bis März 1976 als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie tätig. Von April bis Oktober 1969 war ich zusätzlich Chemie-Lehrer an der Schulfarm Insel Scharfenberg.

Seit dem 4.Juni 1965 bin ich mit der Lehrerin Christa Kühl, geb. Schultz verheiratet. Wir haben drei gemeinsame Töchter ('68, '69, '73).

